

# **Untersuchungen zur selektiven Adsorption von Kohlendioxid aus Gasgemischen an metallorganischen Koordinationspolymeren**

vom Fachbereich Chemie der  
TECHNISCHEN UNIVERSITÄT KAISERSLAUTERN  
zur Verleihung des akademischen Grades  
"Doktor der Naturwissenschaften"  
genehmigte

**Dissertation**  
**D 386**

vorgelegt von  
Dipl.-Chem. MARKUS SCHINDLER

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr.-Ing. S. ERNST  
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 8. November 2012

◇  
TU KAISERSLAUTERN

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. W. R. THIEL  
1. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. S. ERNST  
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. SITZMANN

*für Nastasja, meine Eltern und Patrick*

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung</b>	<b>1</b>
1.1	Abtrennung von Kohlendioxid . . . . .	1
1.2	Stoffliche Nutzung von Kohlendioxid . . . . .	4
1.3	Technische Adsorption von Kohlendioxid . . . . .	4
1.4	Zielsetzung . . . . .	8
<b>2</b>	<b>Adsorbentien für Kohlendioxid</b>	<b>10</b>
2.1	Kohlenstoffmolekularsieve . . . . .	10
2.2	Oxidische Adsorbentien . . . . .	12
2.2.1	Zeolith A . . . . .	12
2.2.2	Zeolith X . . . . .	13
2.2.3	Mesoporöse Kieselsäuren . . . . .	15
2.3	Metallorganische Koordinationspolymere . . . . .	16
2.3.1	Chemie und Topologie . . . . .	16
2.3.2	HKUST-1 . . . . .	18
2.3.3	MIL-53 (Al) . . . . .	20
<b>3</b>	<b>Adsorption im durchströmten Festbett</b>	<b>22</b>
3.1	Thermodynamik der Gasphasenadsorption . . . . .	22
3.1.1	Henry-Isotherme . . . . .	23
3.1.2	Freundlich-Isotherme . . . . .	23
3.1.3	Langmuir-Isotherme . . . . .	24
3.2	Modelle für die Mehrkomponentenadsorption . . . . .	26
3.2.1	Multi-Freundlich-Modell . . . . .	26
3.2.2	Multi-Langmuir-Modell . . . . .	26
3.2.3	IAST-Modell . . . . .	27
3.3	Interpartikuläre Transportprozesse . . . . .	28
3.3.1	Knudsen-Diffusion . . . . .	28
3.3.2	Freie Porendiffusion . . . . .	29
3.3.3	Interkristalline Diffusion . . . . .	30
3.4	Modellierung der Adsorption im Festbett . . . . .	30
3.4.1	Festbettprofile und Durchbruchkurven . . . . .	30
3.4.2	Gleichgewichtsmodell . . . . .	31
3.4.3	Rosen-Modell . . . . .	33
3.4.4	LDF-Approximation . . . . .	34
3.4.5	Mehrkomponentenadsorption im Festbett . . . . .	35
3.5	Annahmen zur Modellbildung . . . . .	36

---

<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>40</b>
4.1	Präparation der Adsorbentien . . . . .	40
4.2	Charakterisierung der Adsorbentien . . . . .	41
4.3	Apparativer Teil . . . . .	43
4.3.1	Anlage zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen . . . . .	43
4.3.2	Adsorption im Festbett . . . . .	44
4.3.3	Desorption im Festbett . . . . .	47
<b>5</b>	<b>Charakterisierung der Adsorbentien</b>	<b>48</b>
5.1	Pulver-Röntgendiffraktometrie . . . . .	48
5.2	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	51
5.3	Physisorption von Stickstoff bei 77 K . . . . .	53
5.4	Thermogravimetrie . . . . .	55
5.5	IR-Spektroskopische Untersuchungen des Adsorbats . . . . .	56
<b>6</b>	<b>Ergebnisse der Adsorptionsmessungen</b>	<b>59</b>
6.1	Messung der Adsorptionsisothermen . . . . .	59
6.1.1	Adsorption von Kohlendioxid . . . . .	59
6.1.2	Adsorption von Methan . . . . .	64
6.1.3	Adsorption von Stickstoff . . . . .	68
6.2	Isostere Adsorptionsenthalpien . . . . .	71
6.3	Durchbruchskurven . . . . .	73
6.3.1	Einfluss der Fluidgeschwindigkeit . . . . .	73
6.3.2	Einfluss der Schütthöhe . . . . .	75
6.3.3	Einfluss der Gaskonzentration . . . . .	76
6.3.4	Einfluss der Temperatur . . . . .	79
6.3.5	Beladungen mit Kohlendioxid . . . . .	82
<b>7</b>	<b>Desorption von Kohlendioxid</b>	<b>87</b>
7.1	Isotherme Verdrängungsdesorption mit Stickstoff . . . . .	87
7.2	Isotherme Verdrängungsdesorption mit Wasserstoff . . . . .	88
7.3	Reaktivierung und Rekonditionierung . . . . .	91
<b>8</b>	<b>Modellierung der Durchbruchskurven</b>	<b>93</b>
8.1	Modellierung nach Rosen . . . . .	93
8.2	Modellierung mit dem Gleichgewichtsmodell . . . . .	94
8.3	Modellierung mit dem LDF-Modell . . . . .	98
8.3.1	Simulation der Einzelkomponentenadsorption . . . . .	98
8.3.2	Simulation der Zweikomponentenadsorption . . . . .	100
8.3.3	Simulation der Desorption . . . . .	105
8.4	Axiales Dispersionsmodell . . . . .	106
8.5	Massentransport- und Diffusionskoeffizienten . . . . .	107
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>113</b>

---

<b>A</b>	<b>Abkürzungen</b>	<b>117</b>
<b>B</b>	<b>Liste der verwendeten Formelzeichen</b>	<b>118</b>
<b>C</b>	<b>Numerische Methoden</b>	<b>120</b>
C.1	Erhaltungs- und Advektionsgleichung . . . . .	120
C.2	Finite-Volumen-Verfahren . . . . .	122
C.3	Upwind-Verfahren . . . . .	124
C.4	FV-Verfahren hoher Ordnung . . . . .	125
C.5	Godunov-Splitting . . . . .	127
<b>D</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>130</b>
<b>E</b>	<b>Danksagung</b>	<b>139</b>
<b>F</b>	<b>Werdegang</b>	<b>140</b>

# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

## 1.1 Abtrennung von Kohlendioxid

Im letzten Jahrzehnt ist die anthropogene Emission des Treibhausgases Kohlendioxid zum Gegenstand intensiver und öffentlicher Diskussionen geworden. Neben den anderen Treibhausgasen wie Methan und Stickstoffmonoxid wird es für die globale Erwärmung verantwortlich gemacht [1]. Der durch fossile Energieträger verursachte Eintrag von Kohlendioxid in die Atmosphäre hat weitreichende Auswirkungen zur Folge. Damit besteht ein weitläufiges und ein immer mehr steigendes Interesse an der CCS-Technologie (*Carbon Capture and Storage*). Dieses attraktive Konzept erlaubt eine fortlaufende Nutzung fossiler Energieträger ohne die Emission des klimaschädlichen Treibhausgases Kohlendioxid. Die CCS-Technologie kann dies leisten und ist daher von politischem und gesellschaftlichem Interesse. Das im Rauchgas enthaltene Kohlendioxid soll hierbei bereits in Kraftwerken abgetrennt, komprimiert und anschließend verflüssigt werden. Der Transport erfolgt mit Schiffen oder Pipelines zu den Lagerstätten zur endgültigen Deponierung. Als potentiell geeignete geologische Formationen stehen momentan ausgediente Erdöl- und Erdgasfelder, salzhaltige tiefliegende Aquifere oder Kohleflöze zur Diskussion. Im Hinblick auf eine sichere Endlagerung ist eine technische Umsetzung der CCS-Technologie noch nicht ausreichend definiert. Prinzipiell dominieren für eine wirtschaftliche Abtrennung von Kohlendioxid zurzeit drei mögliche Strategien:

### 1. *Pre Combustion Capture*

*Die Kohle wird in einem IGCC-Kraftwerk (Integrated Gasification Combined Cycle) mit Wasser zu Synthesegas umgesetzt. Mit geeigneten Katalysatoren kann das Kohlenmonoxid mit Wasser zu Kohlendioxid und Wasserstoff reagieren (homogene Wasser-gasreaktion). Das in dem Gasgemisch enthaltene Kohlendioxid kann dann z.B. durch physikalische Absorption abgetrennt werden.*

### 2. *Oxyfuel*

*Der Brennstoff wird in einer Atmosphäre aus reinem Sauerstoff und zirkulierendem Rauchgas verbrannt. Das Abgas besteht nahezu vollständig aus Kohlendioxid und Wasser. Letzteres kann durch anschließende Kompression durch Kondensation entfernt werden.*

### 3. *Post Combustion Capture*

*Das nach der Verbrennung im Rauchgas enthaltene Kohlendioxid wird mittels eines ausgewählten Trennungsverfahrens abgetrennt.*

Die dritte Option ermöglicht ein adaptives Aufrüsten älterer Kohlekraftwerke mit einer zusätzlichen Trenneinheit. In der Praxis wird das Kohlendioxid durch geeignete Lösungsmittel physikalisch absorbiert oder auch chemisch gebunden. Da die meisten Anlagen nur im kleinen Maßstab realisiert worden sind, stehen die Anlagenkapazitäten, wie sie für ein Kohlekraftwerk benötigt werden, noch nicht zur Verfügung. Weiterhin bereitet die Abtrennung von Kohlendioxid durch den geringen Anteil im Rauchgas (s. Tabelle 1.1) immer noch Probleme.

Tabelle 1.1: Typische Zusammensetzung von Rauchgas [2].

Komponente	Konzentration / Vol.-%	
Kohlendioxid	CO <sub>2</sub>	15
Sauerstoff	O <sub>2</sub>	4
Wasserdampf	H <sub>2</sub> O	10
Stickstoff	N <sub>2</sub>	69 – 71
Schwefeldioxid	SO <sub>2</sub>	0,1 – 1
Chlorwasserstoff	HCl	0,02 – 0,2

Ein technologisch sehr fortgeschrittenes Verfahren ist die drucklose Absorption von Kohlendioxid (Gaswäsche) in wässrigen Monoethanolaminlösungen (MEA). Dieses Verfahren ist schon seit mehreren Jahrzehnten im Einsatz und wird in der Aufarbeitung von Erdgas durch selektive Absorption von Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff genutzt. Neben der Anwendung in der chemischen Industrie, bietet sich sein Einsatz auch für die Abtrennung von Kohlendioxid aus Rauchgasen von Kohlekraftwerken an. Inzwischen existiert ein großes Spektrum von Absorbentien, die auf ihre Verwendbarkeit in der Gaswäsche getestet wurden. Darunter waren wässrige Lösungen aus Alkanaminen, Kaliumcarbonat und Gemische aus organischen und basischen Lösungsmitteln. Entscheidend für die Effizienz solcher Absorbentien sind schnelle Absorptionsraten (Kinetik der Beladung und Desorption), geringe Absorptionsehaltungen und eine hinreichende Lebensdauer. MEA / Piperazin-Gemische haben sich als sehr effizient für die Abscheidung von Kohlendioxid herausgestellt und besitzen eine größere Absorptionsrate als das MEA alleine. Erhebliche Nachteile des Verfahrens sind unter anderem:

- *Die Notwendigkeit hoher Temperaturen (mindestens 200 °C) zur Regeneration*
- *Die Korrosivität und umweltschädigende Wirkung des Absorbens MEA [3]*

Während die Nutzung von flüssigen chemischen Absorbentien zur Abscheidung von Kohlendioxid aus Gasströmen den "Stand der Technik" darstellen, können auch Feststoffe Kohlendioxid durch eine chemische Reaktion binden. Einer dieser Feststoffe ist Kalk. Der weitverbreitete Rohstoff kann gebrannt und in Carbonisierungs /



Calcinations-Zyklen eingesetzt werden. Zudem ist Kalk sehr preisgünstig und würde daher die Prozesskosten bei der Verwendung von neuem Material niedrig halten. Die Effizienz und Leistung solcher Zyklen sind ab einer Temperatur von 950 °C recht hoch. Zurzeit stellt dieser Prozess zur Abtrennung von Kohlendioxid mit dem geringsten Energiebedarf dar [4].

Neben der reversiblen chemischen Absorption, findet auch die physikalische Absorption von gasförmigen Komponenten in der Praxis eine Verwendung. Diese Absorbentien haben den Vorteil, dass sie nicht korrosiv sind und weniger Energie zur Regeneration benötigen. Der SELEXOL<sup>1</sup>-Prozess, der unter anderem in IGCC-Kraftwerken eingesetzt werden kann [5], löst bei hohem Druck die beiden Gase Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff. Andere Verfahren, die ebenfalls auf der Basis der physikalischen Absorption genutzt werden, sind der PURISOL<sup>2</sup>- und der RECTISOL<sup>3</sup>-Prozess.

Zurzeit existieren mehrere Möglichkeiten zur Realisierung einer Abtrennung von Kohlendioxid aus Rauchgasen, die in der Literatur umfassend beschrieben werden. Eine Übersicht zu der Problematik liefert der Artikel von AUSFELDER und BAZZANELLA [6].

Die Membrantechnologie gehört zu den vielversprechendsten Verfahren zur Abtrennung von Kohlendioxid. Membranen aus speziellen Polymeren oder Keramiken können das Kohlendioxid aus dem Abgasstrom abtrennen [7]. Für eine detaillierte Betrachtung anderer Verfahren sei auf den Beitrag von RAO et al. verwiesen [8]. Eine Übersicht aller technischen Optionen gibt die Abbildung 1.1 wieder.

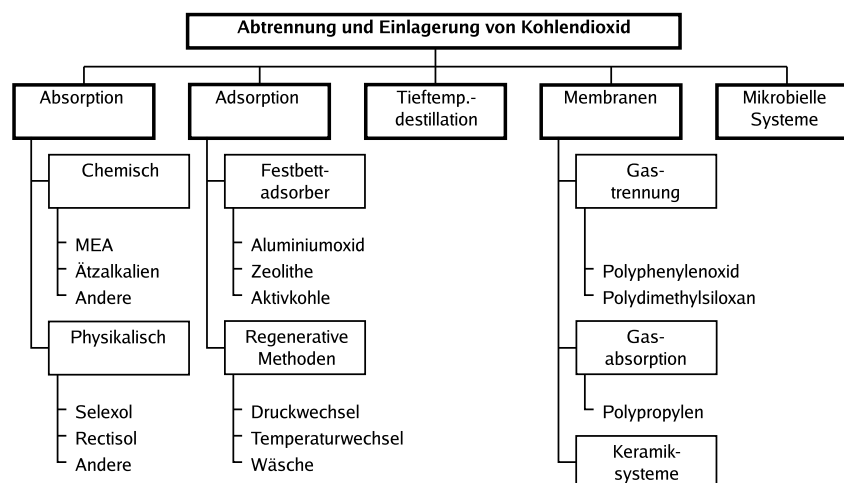


Abbildung 1.1: Technologieoptionen für die Abtrennung von Kohlendioxid [8].

<sup>1</sup>SELEXOL = Polyethylenglykoldimethylether

<sup>2</sup>PURISOL = N-Methyl-2-pyrrolidon

<sup>3</sup>RECTISOL = Methanol

## 1.2 Stoffliche Nutzung von Kohlendioxid

Neben der Abtrennung von Kohlendioxid und seiner Speicherung ist eine Verwendung als Rohstoff in der chemischen Industrie denkbar. Da aber Kohlendioxid eine thermodynamisch höchst stabile Verbindung darstellt ( $\Delta H_f^0 = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), sind Umsetzungen zu Folgeprodukten energetisch ungünstig. Ein Ziel ist die Bildung organischer Carbonate. Ein bekanntes Beispiel ist DMC<sup>4</sup>, das als Kraftstoffzusatz (Octan-Booster) oder als Elektrolyt in Lithiumionen-Akkumulatoren Verwendung findet. Zukünftig könnte es das toxische Phosgen in der Produktion von Polycarbonaten und Polyurethanen ersetzen. Ebenso ist das anfallende Nebenprodukt Chlorwasserstoff bei der Herstellung von Polycarbonaten von großem Nachteil. DMC kann durch direkte Reaktion von Kohlendioxid und Methanol sowohl mit homogener als auch mit heterogener Katalyse synthetisiert werden. Beispielsweise katalysiert Ceroxid, in Gegenwart von Acetonitril (Acetonitril-Hydratisierung), die Reaktion zu DMC bei niedrigem Druck [9].

Ebenfalls erwähnenswert sind stoffliche biochemische Routen zur enzymatischen Nutzung von Kohlendioxid. Verfahren zur Assimilation von Kohlendioxid durch Kultivierung spezieller Algen in Photobioreaktoren stehen erst am Anfang der Entwicklung. Diese könnten Kohlendioxid in Form von Biomasse binden, die wiederum zur Erzeugung von Energie und Biokraftstoff herangezogen werden. Der nachhaltige Ausbau und die Verwendung von Biomasse stellen eine große Herausforderung für die nächsten Jahre dar. Nachwachsende Rohstoffe auf pflanzlicher Basis, wie z.B. Sträucher (Getreideproduktion), Büsche, Gräser, Rüben und Abfälle (Klärschlamm) werden durch Bakterien anaerob fermentativ zu Biogas abgebaut. Der primäre Energieträger in Biogas ist Methan (s. Tabelle 1.2), dessen Konzentration stark von der Zusammensetzung des Substrats und der Fahrweise des Fermenters abhängt. Bisher wurde Biogas in kleinen Blockheizkraftwerken mittels Gasmotoren oder Gasturbinen für die Elektrifizierung eingesetzt. Dabei wird ein kleiner Teil der Abwärme für die Fermentation genutzt. Der Rest wird an die Umgebung abgegeben. So können 35 – 40 % der Primärenergie genutzt werden. Eine vielversprechende Alternative für die dezentralisierte Nutzung von Biogas ist die Aufarbeitung (*Biogas Upgrading*) und die nachträgliche Einspeisung in das lokale Erdgasnetz. Auf diese Weise kann das aufgearbeitete Biogas als Ersatz für Erdgas über große Distanzen transportiert werden. Bevor jedoch das Biogas in das Erdgasnetz eingespeist werden kann, muss der Methangehalt auf mindestens 96 Vol.-% angereichert und von anderen Bestandteilen wie Schwefelwasserstoff und Ammoniak befreit werden.

## 1.3 Technische Adsorption von Kohlendioxid

Die Tendenz von Fluiden sich an der Oberfläche von Feststoffen anzureichern, wird als Adsorption bezeichnet. Erste Experimente im 18. Jahrhundert zeigten schon die

---

<sup>4</sup>DMC = Dimethylcarbonat

Tabelle 1.2: Typische Zusammensetzung von Biogas.

Komponente	Konzentration / Vol.-%	
Methan	CH <sub>4</sub>	45 – 75
Kohlendioxid	CO <sub>2</sub>	25 – 50
Schwefelwasserstoff	H <sub>2</sub> S	0 – 0,5
Ammoniak	NH <sub>3</sub>	0 – 0,05
Wasserdampf	H <sub>2</sub> O	1 – 5
Stickstoff	N <sub>2</sub>	0 – 5
Sauerstoff	O <sub>2</sub>	0 – 5

reversible Adsorption an porösen Feststoffen [10]. Ebenso spielt sie u.a. bei der heterogenen Katalyse, bei Analysenverfahren (Chromatographie) und bei der Flotation eine entscheidende Rolle. Es wird zwischen physikalischer Adsorption (Physisorption) und chemischer Adsorption (Chemisorption) unterschieden. Während die Chemisorption in der heterogenen Katalyse große Bedeutung besitzt, ist die Physisorption in Trennprozessen dominierend. Die technische Nutzung der Adsorption stellt in den meisten Fällen einen Trennprozess dar, der im Allgemeinen mit einer Festkörperkolonne oder auch Festbettadsorber in Verbindung gebracht wird. Die Schüttung eines solchen Festbetts, welches meist aus einem hydrophoben Adsorbens besteht, kann z.B. für die Trocknung von Gasen verwendet werden. Unter Adsorption im industriellen Maßstab wird eine Anwendung verstanden, die eine adsorptive Trennung von Mehrkomponentengemischen ermöglicht. Dabei durchströmt das Fluid das Festbett und molekular schwere Komponenten werden bevorzugt adsorbiert und zurückgehalten, sodass sich andere enthaltene Komponenten im Fluidstrom anreichern. Adsorption in einem einzelnen Festbett gehört zu den diskontinuierlichen Prozessen. Um einen kontinuierlichen Betrieb zu gewährleisten, werden in großen Anlagen mehrere solcher Festbettadsorber parallel geschaltet.

In den fünfziger Jahren erfolgte die erste industrielle Festbettadsorption. Dabei wurden aromatische Kohlenwasserstoffe sowie langkettige und verzweigte Alkane aus Kohlenwasserstoffgemischen gewonnen [11]. Die Adsorption besitzt im Vergleich zu anderen thermischen Trennprozessen, wie z.B. der Destillation, den Vorteil eines geringeren Energiebedarfs. Dies ist aber nur der Fall, wenn der Trennfaktor größer als die relative Flüchtigkeit des zu trennenden Gemischs ist.

Die Adsorption macht sich einige physikalische Eigenschaften des Adsorptivs zu Nutze (s. Tabelle 1.3): Transportphänomene wie die Diffusion sind von den extensiven Größen wie der molaren Masse und dem Kollisionsdurchmesser abhängig. Thermodynamische Daten haben einen Einfluss auf die Form der Adsorptionsisotherme. Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens werden durch elektrische Kräfte dominiert, die durch Dipole oder Quadrupole erzeugt werden.

Tabelle 1.3: Einige ausgewählte physikalische Eigenschaften der verwendeten Adsorptive.

	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
Molare Masse/ g mol <sup>-1</sup>	44,01	16,04	28,13
Siedepunkt (1 bar)/ K [12]	195*	111	77
Kritische Temperatur/ K [12]	304,16	190,16	126,16
Kollisionsdurchmesser/ nm [13]	0,368	0,389	0,377
Quadrupolmoment/ 10 <sup>-40</sup> Cm <sup>2</sup> [14]	-13,4	0	-4,72

\* Sublimation

Verfahren zur Abtrennung von Kohlendioxid aus Biogas werden in dem Artikel von REPPICH et al. ausführlich behandelt [15]. Poröse Materialien, die eine spezifische Oberfläche besitzen, können durch Physisorption Kohlendioxid binden. Adsorbentien wie Zeolithe und Aktivkohle können in DWA-Anlagen (*Druckwechseladsorption*) verwendet werden. Hier sollte darauf hingewiesen werden, dass mehrere Verfahrenstypen zur DWA vorliegen. Eine der ersten Entwicklungen ging von SKARSTROM zur Trocknung von Gasen mit Kieselsäuregel als Adsorbens aus [16]. Hier wird versucht, durch die kurze Zyklendauer sowohl bei der Adsorption als auch bei der Desorption, die abgegebene Wärme (Adsorptionsenthalpie) im Festbett zu erhalten. Ein anderes wichtiges Verfahren ist der GUÉRIN-DOMINÉ-Zyklus, der leicht abgewandelt in der VSA (*Vakuumwechseladsorption*) zur Gewinnung von Sauerstoff und Stickstoff genutzt wird [17]. Darüber hinaus wird das *Molecular Sieve Carbon PSA*-Verfahren erfolgreich zur Trennung von Kohlendioxid und Methan verwendet. Dieses Verfahren der DWA zählt zu den weiterentwickelten erprobten Prozessen für die Anreicherung von Methan [18]. Prinzipiell erlaubt es diese Technik, ohne Prozesswasser oder Abwasser eine trockene Anreicherung von Methan durchzuführen. Kohlendioxid und Stickstoff werden selektiv an Kohlenstoffmolekularsieben (CMS, *Carbon Molecular Sieve*) adsorbiert. Der Vorteil dieser Adsorbentien im Vergleich zu den Zeolithen besteht in einer höheren Selektivität für Methan in stickstoffhaltigen Gasgemischen. Ein Schema der Druckwechseladsorption für die Anreicherung von Methan aus Biogas ist in Abbildung 1.2 dargestellt.

Um eine Adsorption mit größtmöglicher Beladung zu erreichen, ist eine vorherige Entschwefelung und Entwässerung des Biogases notwendig. Zuerst erfolgt die Grobentschwefelung durch eine chemische Reaktion mittels einer Fällung mit Eisensalzen wie z.B. Eisenchelaten. Im Allgemeinen werden für die Feinent Schwefelung sorptionskatalytische Prozesse verwendet. In einem Festbettadsorber, gepackt mit Zinkoxid oder eine mit Kaliumcarbonat imprägnierte Aktivkohle, wird der Schwefelwasserstoff chemisch gebunden. Zinkoxid ist nur in der Lage Schwefelwasserstoff an sich zu binden. Um Mercaptane und Carbonylsulfid zu entfernen, müssen sie vorher katalytisch zu Schwefelwasserstoff umgesetzt werden. Eine Regeneration des Adsorbenten ist nur in einigen Fällen möglich, womit unter diesen Umständen meist eine Entsorgung

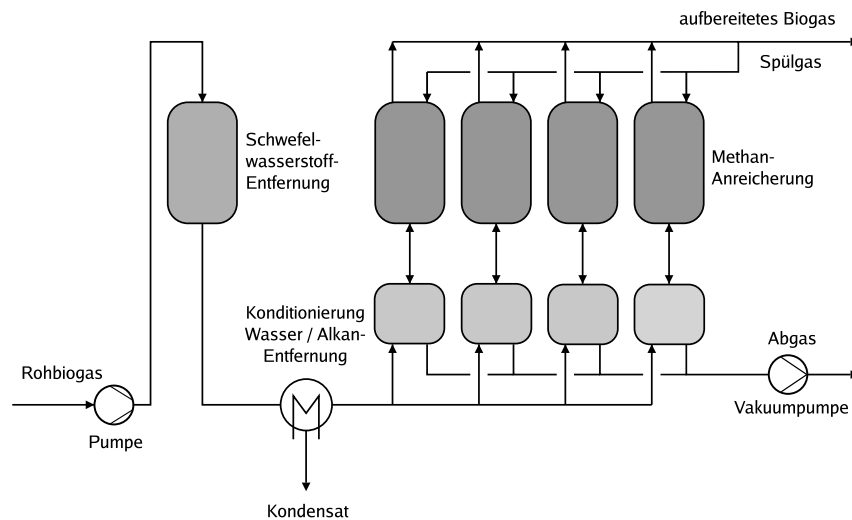


Abbildung 1.2: Schema der DWA für das Biogas-Upgrading.

notwendig ist. Nach der Entschwefelung kann die Abtrennung von Wasser und der höheren Homologe der Alkane durch Kompression von Rohbiogas erreicht werden.

Zur Anreicherung von Methan strömt das entschwefelte und trockene Gas durch ein Festbett mit einer Kohlenstoffmolekularsieb-Packung. Während das Gas die Packung durchströmt, findet bevorzugt die Adsorption von Kohlendioxid an dem mikroporösen Material statt. Um einen kontinuierlichen Produktgasstrom zu ermöglichen, werden vier bis zu neun Festbettadsorber parallel betrieben. Der Adsorptionsprozess läuft in vier Schritten ab:

1. *Adsorption bei erhöhtem Druck*
2. *Desorption durch Druckerniedrigung*
3. *Desorption durch Spülen mit Biogas oder einem Teil des Produktstroms*
4. *Druckaufbau mittels Biogas oder einem Teil des Produktstroms*

In der Anfangsphase wird der Gaszulauf auf den Betriebsdruck von 5 – 14 bar komprimiert. Nach der Entschwefelung wird das Gas auf 40 °C heruntergekühlt und für den nächsten Schritt getrocknet. Ist das Adsorbens gesättigt, wird der Gasstrom zum nächsten Adsorber geleitet. Die Regeneration des gesättigten Adsorbens (Desorption) wird bei gleichzeitiger Druckerniedrigung im Gegenstrom erreicht. Da sich große Mengen des Abgases am unteren Teil des Adsorbers befinden, wird schließlich der Druck durch Entspannen auf Umgebungsdruck herabgesetzt. Das so freigesetzte Gas, das hauptsächlich aus Kohlendioxid und Wasser besteht, wird an die Luft abgegeben. Die komplette Regeneration wird im Vakuum bei ca. 100 mbar (absolut) erreicht. Im letzten Schritt wird der Adsorber für die nächste Adsorption vorbereitet. Durch den Druckausgleich im Adsorber mit methanhaltigem Abgas und erneuten Druckaufbau mit Biogas ist der Adsorber bereit für den nächsten Adsorptionsschritt.

Alle Prozesse zur Abtrennung von Kohlendioxid benötigen Energie. Damit Kosten und Verbrauch von Ressourcen niedrig gehalten werden, ist es deshalb erstrebenswert den Energieverbrauch möglichst gering zu halten. Festbettadsorber im industriellen

Maßstab benötigen große Mengen an kostengünstigen Adsorbentien. Neue Adsorbentien könnten in Zukunft die Trennleistung und die Energieeffizienz von Festbettadsorbern steigern.

## 1.4 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit war es, geeignete metallorganische Koordinationspolymere (MOF, *Metal-Organic Framework*) für die selektive Adsorption von Kohlendioxid zu synthetisieren und diese mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie, Physisorption von Stickstoff, Rasterelektronenmikroskopie und Thermogravimetrie zu charakterisieren. Um eine Vergleichbarkeit zwischen MOFs mit industriell angewandten Adsorbentien zu erhalten, wurden ein modifizierter Zeolith LSX und ein Kohlenstoffmolekularsieb CMS3A als Referenzmaterialien in die Untersuchungen miteinbezogen. Beide Materialien finden seit geraumer Zeit Verwendung in der Adsorptionstechnik [19].

Aus Voruntersuchungen an einer Reihe von MOFs, welche in der Tabelle 1.4 dokumentiert sind, ergaben sich zwei Materialien mit einer ausreichenden chemischen und mechanischen Stabilität: HKUST-1 und MIL-53 (Al). Letztere Eigenschaft ist für die Formgebung des Adsorbens zu Pellets einer bestimmten Größe erforderlich. Deren Verwendung in Festbettadsorbern bietet mehrere Vorteile: Zum einen eine Erhöhung der Schüttdichte, zum anderen eine Verringerung des Druckverlusts im durchströmten Festbett. Daher ist ein pelletierter Adsorbens, innerhalb eines Festbettadsorbers, für die Aufnahme von Durchbruchkurven unerlässlich.

Tabelle 1.4: Untersuchte MOFs zur selektiven Adsorption von Kohlendioxid.

MOF	Chemische Zusammensetzung
Co-FM	$[\text{Co}_3(\text{HCOO})_6] \cdot \text{DMF}$ [20]
HKUST-1	$[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ [21]
IRMOF-3	$[\text{Zn}_4\text{O}(\text{H}_2\text{N-BDC})_3] \cdot 7 \text{DEF}$ [22]
IRMOF-16	$[\text{Zn}_4\text{O}(\text{TPDC})_3] \cdot 17 \text{DEF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [22]
MIL-47	$[\text{VO}(\text{BDC})]$ [23]
MIL-53 (Al)	$[\text{Al}(\text{OH})\text{BDC}]$ [24]
MIL-96 (Al)	$[\text{Al}_{12}\text{O}(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Al}_2(\text{OH})_4)(\text{BTC})_6] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ [25]
MIL-100 (Fe)	$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}(\text{BTC})_2] \cdot 14,5 \text{H}_2\text{O}$ [26]
MIL-101 (Cr)	$[\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(\text{BDC})_3] \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$ [27]
MIL-102	$[\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(\text{NTC})_{1,5}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [28]
MOF-2	$[\text{Zn}(\text{BDC})] \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [29]
MOF-5	$[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3] \cdot 7 \text{DEF} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ [22]
ZIF-7	$[\text{Zn}(\text{PhIM})_2]$ [30]
ZIF-8	$[\text{Zn}(\text{MeIM})_2]$ [30]
$\text{Zn}(\text{BDC})\text{TED}_{0,5}$	$[\text{Zn}_2(\text{BDC})_2\text{TED}] \cdot 4 \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [31]

---

Die selbst synthetisierten Materialien wurden anschließend in der Adsorption von Kohlendioxid, Methan und Stickstoff eruiert. Ebenso galt es, diese Materialien in einem Festbett in der selektiven Adsorption von Kohlendioxid aus binären Modellgas-mischungen von Rauch- und Biogas zu erproben. Anhand dieser Messungen lassen sich wissenschaftliche Erkenntnisse für eine potentielle Anwendung in der selektiven Adsorption von Kohlendioxid aus Rauch- oder Biogas mittels MOFs folgern. Diese Kenntnisse stellen die Grundlage für die Auslegung adsorptiver Trennverfahren, wie z.B. der DWA, TWA und VWA dar.

## 2 Adsorbentien für Kohlendioxid

### 2.1 Kohlenstoffmolekularsiebe

Adsorbentien können je nach Herkunft und Verarbeitungsverfahren unterschiedliche Eigenschaften mitbringen. Daher hängt die Machbarkeit und die Wirtschaftlichkeit eines adsorptiven Trennverfahrens immer von der Auswahl des Adsorbens ab. Für die Auslegung von Festbettadsorbern sind die Kenntnisse von diversen physikalischen, mechanischen, oberflächen-chemischen und letztendlich adsorptiven Eigenschaften unerlässlich. Dieses Kapitel stellt Adsorbentien, die schon heute in der industriellen Adsorption eingesetzt werden, sowie die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Vertreter der MOF-Familie vor.

Aktivkohlen zählen zu den meist eingesetzten Adsorbentien, dessen Herstellung und Verwendung bis ins 19. Jahrhundert zurückreicht. Große spezifische Oberflächen und hohe spezifische Porenvolumina im mikro- und mesoporösen Bereich machen die Aktivkohle zu den vielseitigsten Adsorbentien [32]. Moderne Herstellungsprozesse für Aktivkohle beruhen auf den folgenden Schritten: Präparation des Rohmaterials, Carbonisierung bei niedrigen Temperaturen und Aktivierung. Die Bedingungen werden sorgfältig kontrolliert, um die erwünschte Porenstruktur und mechanische Festigkeit zu erhalten. Die Rohmaterialien bestehen aus kohlenstoffhaltigem Material wie Holz, Torf, Kohle, Petrokoks, Knochen, Kokosnussschalen und Fruchtkernen. Anthrazit und Bitumenkohle gehören heutzutage zu den Hauptquellen der Aktivkohleherstellung. Das im Rohmaterial bestehende Porensystem kann durch eine Aktivierung zu der gewünschten Porenverteilung erweitert werden. Zur Aktivierung existieren zwei Möglichkeiten: Die Gas- und die chemische Aktivierung.

Nach der ersten Behandlung, wie z.B. Formgebung zu Pellets, wird die Carbonisierung bei 400 – 500 °C eingeleitet, um den Hauptanteil an flüchtigem Material zu entfernen. Danach erfolgt eine partielle Vergasung bei 800 – 1000 °C. Dabei bildet sich erst die Porosität und die spezifische Oberfläche aus. Als milde Oxidationsmittel haben sich Kohlendioxid, Wasserdampf, oder Rauchgas in der Phase der Vergasung bewährt. Der Aktivierungsprozess wird in den meisten Fällen in Festbetten durchgeführt. Die auf diese Weise erhaltene Aktivkohle wird primär für Gas- und DampfadSORPTIONSprozesse genutzt.

Die chemische Aktivierung verwendet anorganische Zusätze wie Phosphorsäure, Zinkchlorid, Kaliumsulfid, Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid [33]. Diese hygroskopischen Mittel bilden beispielsweise aus der Cellulose, unter Degradation und Dehydratisierung, das poröse Kohlenstoffgerüst. Die Carbonisierung erfolgt im Vergleich zu der Gasaktivierung meist bei niedrigeren Temperaturen zwischen 500 und 900 °C. Eine Carbonisierung unter diesen Umständen ist nicht erforderlich, da die Zusätze einer Kontraktion des Ausgangsmaterials entgegenwirken. Die verbliebenen



chemischen Aktivatoren in der Aktivkohle werden mittels Säuren oder Wasser herausgewaschen. Das Produkt liegt als Pulver vor und wird für die Adsorption in der wässrigen oder in der Gasphase verwendet.

Obwohl der Herstellungsprozess von Aktivkohle empirischer Natur ist, besteht ein beachtliches Verständnis der fundamentalen Prozesse während der Carbonisierung. Der Präkursor oder das Rohmaterial reagiert unter Kondensation der polyzyklischen aromatischen Bestandteile und Bruch der Seitenkettengruppen zu einem Rest an amorphem Kohlenstoff. Indessen werden die graphitähnlichen Schichten untereinander vernetzt und inhibieren den Bildungsprozess von Graphit. Die Carbonisierung ist für die alleinige Ausbildung des Porensystems nicht ausreichend, weshalb Aktivierungsprozesse erforderlich sind. Ein repräsentatives Modell für die resultierende Aktivkohle besteht in der Annahme eines verdrillten Netzwerks defekter hexagonaler Kohlenstoffschichten, die untereinander mit aliphatischen Gruppen verbrückt sind. Diese Schichtebenen können aus mehreren Schichten mit unterschiedlichem Abstand zueinander zusammengesetzt sein. Diese Mikrokristallite besitzen typischerweise Längen von ca. 5 nm und sind als Modell in Abbildung 2.1 dargestellt [34]. Die Chemie der hydrophoben Aktivkohle wird durch einfache funktionelle Gruppen (C–OH, C=O) sowie auch im Netzwerk enthaltene Heteroatome bestimmt.

Eine abgeleitete Klasse der Aktivkohlen sind die Kohlenstoffmolekularsiebe. Sie sind vorwiegend mikroporös und besitzen Porengrößen, die dem Kollisionsdurchmesser von kleinen Molekülen gleichen. Dieser gibt an wie groß eine Pore sein muss, damit das Molekül in die Pore hinein diffundieren kann. CMS erlauben aufgrund der kleinen Porenabmessungen durch unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten eine Gastrennung (*Molekularsiebeffekt*). Um diese Ultramikroporen zu erzeugen, bedarf es eines zusätzlichen Schritts: Eine mikroporöse Aktivkohle wird mit organischen Substanzen wie Polyethylenglykol imprägniert oder nachträglich durch eine Crackreaktion

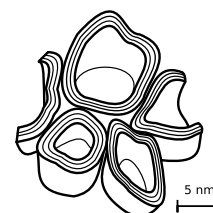


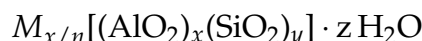
Abbildung 2.1: Ein Modell von YOSHIDA et al. zur Veranschaulichung der Porosität in Aktivkohlen.

mit Methan, Acetylen, Benzol und Toluol behandelt [35]. Während der Reaktion lagern sich diese Moleküle an den Porenwänden und Öffnungen der Mikroporen an. Es entstehen Poren in Form von Schlitzten mit Abmessungen von 0,15 bis 6 nm. Die so aus dem Crackprozess erhaltenen Partikel, werden mit einem organischen Binder (Teer oder Polymer) zu Pellets gepresst und anschließend verkohlt. Dadurch bildet sich eine bimodale Porenverteilung mit Ultramikroporen, die durch Makroporen zugänglich gemacht werden. Die größte Anwendung der CMS liegt in der Trennung von kleinen Gasmolekülen. Erwähnenswert sind z.B. die Trennung von Stickstoff und Sauerstoff aus der Luft mittels eines VWA-Prozesses [36]. Andere technische Trennungen auf der Basis von CMS sind die Entfernung von Kohlendioxid aus Biogas [37, 38] und aus Rauchgas [39]. Ebenso können CMS in katalytischen Anwendungen als poröses Trägermaterial Verwendung finden. Neueste Entwicklungen zeigen den Trend einer Oberflächenfunktionalisierung mit anorganischen Oxiden sowie Metallen, um neue chemische Eigenschaften von Molekularsieben zu erhalten.

## 2.2 Oxidische Adsorbentien

### 2.2.1 Zeolith A

Zeolithmolekularsiebe sind laut KARGE und WEITKAMP kristalline Aluminiumsilicate der Alkali- und Erdalkalimetalle wie Natrium, Kalium und Calcium [40], die durch folgende chemische Zusammensetzung wiedergegeben werden können [41]:



wobei  $x$  und  $y$  ganzzahlige Variablen mit  $y/x \geq 1$  sind,  $n$  ist die Valenz der Kationen  $M$  und  $z$  ist die Anzahl der Wassermoleküle in der *Elementarzelle*. Die primären Struktureinheiten (*Primary Building Units*) der Zeolithe bestehen aus Tetraeder von Silicium  $\text{SiO}_4$  und Aluminium  $\text{AlO}_4$ , welche polyedrische Baueinheiten (SBU, *Secondary Building Units*) wie Kuben, hexagonale Prismen, Oktaeder und abgestumpfte Oktaeder aufbauen. Die Aluminium- und Siliciumatome sind an den Ecken der SBU lokalisiert, die durch verbrückte Sauerstoffatome verbunden sind. Die endgültige Zeolithstruktur besteht aus einer Ansammlung von SBUs in einem regulären dreidimensionalen Netzwerk. Die Kationen sind notwendig, um die negative Ladung von  $-1$  des eingebrachten Aluminiums  $\text{AlO}_2$  zu kompensieren. Die gebundenen Wassermoleküle können durch Evakuierung oder Wärmezufuhr entfernt werden. Das aus den SBUs gebildete dreidimensionale Netzwerk besteht aus Käfigen, welche durch Öffnungen miteinander verbunden sind. Diese Käfige stellen die Poren dar, die große Mengen an Molekülen anstelle der Wassermoleküle einschließen können. Die Öffnungsgröße eines Gerüsttyps kann durch die Wahl der Kationen kontrolliert werden. Daher erfolgt die Adsorption aufgrund der fest definierten Porenöffnung selektiv – Daher der Name Molekularsieb.

Die Typen A, X, Y gehören zu den viel verwendeten Zeolithen und Molekularsieben. Darunter hat Zeolith vom Typ A den Strukturcode LTA<sup>5</sup> der IZA<sup>6</sup>, dessen Elementarzelle in Abbildung 2.2 mit den abgestumpfte Oktaedern (*Sodalith-Käfig* oder  $\beta$ -Käfig) dargestellt ist. Die Porenöffnung des Zeolith Typ A besteht aus achteckigen Sauerstoffringen und gehört damit zu kleinsten zugänglichen Porenöffnungen in Zeolithmolekularsieben. Die viergliedrigen Ringe der Sodalith-Käfige sind über die viergliedrigen Ringe der quadratischen Prismen miteinander verknüpft. Die gezeigte Elementarzelle in Abbildung 2.2 beinhaltet 24 Tetraeder, davon 12  $\text{AlO}_4$  und 12  $\text{SiO}_4$ , und besitzt ein  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von Eins. Bei einer vollständigen Hydratation können 27 Wassermoleküle pro Elementarzelle in der zentralen Pore (*Superkäfig* oder  $\alpha$ -Käfig) und in den Sodalith-Käfigen adsorbiert werden. Der freie Durchmesser der zentralen Pore beträgt 1,14 nm, der durch Porenöffnungen mit dem Durchmesser von 0,44 nm zugänglich ist. Die Natriumkationen des kommerziell erhältlichen Zeolith Typ 4 A mit einer effektiven Porenöffnung von 0,38 nm, können durch Ionenaustausch mit sämtlichen anderen Kationen substituiert werden. Der Zeolith Typ

<sup>5</sup>LTA = Linde Typ A

<sup>6</sup>IZA = International Zeolite Association

3A wird durch den Austausch von  $\text{Na}^+$  gegen  $\text{K}^+$ -Ionen erhalten, der eine kleinere effektive Porenöffnung als 0,3 nm aufweist. Dies ist auf den größeren Ionendurchmesser des  $\text{K}^+$ -Ions zurückzuführen. Die Porenöffnung erreicht durch die Ionen  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  größere Werte (Typ 5A), da diese Kationen im Vergleich zu den Alkalimetallkationen bivalent sind. Die so erhaltene Porenöffnung besitzt einen effektiven Durchmesser von 0,43 nm.

Der erste industrielle Einsatz von Zeolith Typ A (Ca-A) erfolgte in der Trennung von Luft zur Produktion von Sauerstoff in DWA-Anlagen [42]. Die hohe elektrische Ladung von  $\text{Ca}^{2+}$  ist für die bevorzugte Bindung zu dem Quadrupolmoment von Stickstoff verantwortlich. Somit kann Sauerstoff auf über 90 Vol.-% angereichert werden, dessen Reinheit für die meisten industriellen Anwendungen ausreichend ist. Neben den anderen kleinen Molekülen adsorbiert Zeolith Typ A auch Kohlendioxid. Dabei wurde bei geringem Partialdruck von unter 100 mbar eine große Beladung gemessen, deren Menge etwa 56 Moleküle Kohlendioxid in der Elementarzelle entsprechen. *Monte-Carlo-Simulationen* zeigen, dass das Kohlendioxidmolekül axial an die Kationen im Zeolith anlagert und in das Zentrum des  $\alpha$ -Käfigs hineinragt [43].

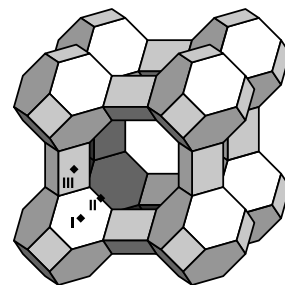


Abbildung 2.2: Gerüststruktur des Zeoliths A mit Koordinationsplätzen (I, II, III) der Kationen.

### 2.2.2 Zeolith X

Die Gerüststrukturen der Zeolithe X und Y sind identisch mit derjenigen des natürlich vorkommenden Minerals *Faujasit*, weshalb als IZA-Strukturcode auch FAU gewählt wurde. Die Sodalith-Einheiten werden hier durch sechsgliedrige Prismen verknüpft, die in Abbildung 2.3 zu erkennen sind. Die Anzahl der Aluminiumionen pro Elementarzelle variiert von 96 bis 77 mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 1 - 1,5$  für Zeolith X und von 76 bis 48 mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 1,5 - 3$  für Zeolith Y. Die LÖWENSTEIN-Regel, basierend auf empirischen Beobachtungen, verbietet die Bildung von Al-O-Al-Brücken, daher ergibt sich ein minimales  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von Eins [44]. KÜHL et al. berichteten über eine Synthese von Zeolith X mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 1$ . Dieses Material wird als LSX (*Low Silica X*) bezeichnet [45]. Mit einem Verhältnis von  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \geq 3$  wird Zeolith Y auch USY (*Ultra-Stable Y*) genannt. Das Porensystem von Faujasit besitzt den größten Käfig der natürlich vorkommenden Zeolithe mit einem freien Durchmesser von 1,37 nm. Eine voll hydratisierte Elementarzelle des Faujasits kommt auf 235 Wassermoleküle, die vor allem im sogenannten  $\alpha$ -Käfig gebunden sind. Die Fenster bestehen aus 12-gliedrigen Sauerstoffringen mit einem freien Durchmesser von ungefähr 0,74 nm. Der effektive Durchmesser (ohne jegliches Hindernis) beträgt näherungsweise 0,81 nm.

Na-X, der auch als Zeolith 13X bezeichnet wird, könnte in der Trennung und Aufreinigung von Kohlendioxid aus Rauchgasen eingesetzt werden. In der Adsorptionstechnik kommen hauptsächlich zwei Verfahren dafür in Frage: DWA und TWA.

TWA-Prozesse nutzen eine Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts zu einer höheren Temperatur für die Desorption. Die Zufuhr von Wärme kann direkt oder indirekt erfolgen, z.B. mittels eines heißen Spülgases. Der Vorteil einer direkten Wärmezufuhr besteht in der hohen erreichten Reinheit des Adsorptivs. Ein besonderer Nachteil beider Verfahren ist der hohe Energieverbrauch für die Desorption im TWA-Prozess, die sich in einer hohen Energiemenge pro Kilogramm Kohlendioxid niederschlägt. Zeolith 13X wurde in TWA-Prozessen eingesetzt und zeigte eine hohe Reinheit von wiedergewonnenem Kohlendioxid [46]. Weiterhin wurde Zeolith 13X in der Verwendung als Adsorbens in DWA-Anlagen erfolgreich getestet. Es ergaben sich hohe Reinheitsgrade von Kohlendioxid, die schon durch einen niedrigen Druck während der Adsorption erreicht werden konnten [47]. Ein anderes Verfahren, das auf der DWA-Technologie beruht ist die VWA-Technologie. Dabei wird die Desorption im Vakuum durchgeführt [48].

Um die Kohlendioxidkapazität von Zeolith 13X zu steigern, wurden Modifizierungen mit Aminen durchgeführt. Dabei wurde eine Beladung mit MEA bis zu 25 Gew.-% erhalten, die eine Selektivitätserhöhung für Kohlendioxid von etwa 1,6 zur Folge hatte. Die Selektivität konnte bei einer Temperatur von 120 °C weiter gesteigert werden [49]. Der Zeolith vom Typ LSX zeigte sehr gute Adsorptionseigenschaften bezüglich polarer Moleküle aufgrund seines hohen Anteils an Aluminium ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 1$ ). Dieser Zeolith wurde auch schon auf die Wasserstoffspeicherung hin untersucht [50].

Die Adsorptionsfähigkeit von Kohlendioxid an Zeolithen wird durch die Basizität und das elektrische Feld der eingetauschten Metallkationen bestimmt. Prinzipiell sind die ausgetauschten Kationen in den Poren für den Gradienten des elektrischen Feldes maßgeblich. Daher sind die Anzahl und die elektrische Ladung der Kationen für eine Wechselwirkung mit polaren Molekülen wie Kohlendioxid wichtig. Kohlendioxid besitzt kein Dipolmoment, aber ein elektrisches Quadrupolmoment. Gerade diese beiden Faktoren variieren mit der Verteilung und Natur der ausgetauschten Kationen und favorisieren die Adsorption von Kohlendioxid. Die Struktur sowie das  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis beeinflussen die Basizität im Hinblick auf die Bildung des Carbonataddukts in der Physisorption. Die Basenstärke steigt in der Gruppe der Alkalimetallkationen von:  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ . Durch die stark elektropositiven Metalle werden die Brücken-Sauerstoffatome im Kristallgitter des Zeolithen stark polarisiert und erhöhen die energetische Bindung zu den Adsorptivmolekülen. Weiterhin wird die Adsorption von Kohlendioxid durch die Porengröße limitiert. Somit sind die Größen der Kationen ebenfalls entscheidend, da kleinere Kationen eine größere Polarisierung der adsorbierten Moleküle hervorrufen. Andererseits nehmen kleinere Kationen weniger Raum in den Hohlräumen ein. Die Durchmesser der Alkalimetallkationen sind:  $\text{Li}^+ (0,14 \text{ nm}) < \text{Na}^+ (0,19 \text{ nm}) < \text{K}^+ (0,27 \text{ nm}) < \text{Rb}^+ (0,29 \text{ nm}) < \text{Cs}^+$

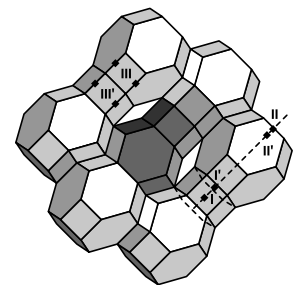


Abbildung 2.3: Gerüststrukturen der Zeolithe X / Y mit Koordinationsplätzen (I, I', II, II', III, III') der Kationen.

(0,33 nm). Daher dringen die Kohlendioxidmoleküle leichter in die Poren der Zeolithe ein und können stärker mit den Kationen wechselwirken. Beide Effekte spielen in der betrachteten Adsorption von Kohlendioxid eine Rolle [51]. In der Alkalimetall ausgetauschten Reihe des Zeoliths Typ 13X ergeben sich die höchsten Kapazitäten von Kohlendioxid für Li-X. Andere polare Moleküle wie Wasser stören die Adsorption von Kohlendioxid, da sie aufgrund ihres Dipolmoments bevorzugt adsorbiert werden [52]. Aufgrund der guten Adsorptionseigenschaften für polare Moleküle eignen sich Zeolithe vom Typ LSX hervorragend für die Reinigung und Aufarbeitung von chemisch inerten Fluiden [53].

### 2.2.3 Mesoporöse Kieselsäuren

Mesoporöse Materialien weisen laut IUPAC Porendurchmesser von 2 bis 50 nm auf. Die enthaltenen Kanäle sind lang gezogen und unterliegen einer hohen Fernordnung. Diese porösen Systeme haben spezifische Oberflächen bis zu einigen  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Die Porenwände bestehen oft aus amorphem Siliciumdioxid oder anderen Metalloxiden. Zwei wichtige Vertreter von mesoporöser Kieselsäure sind MCM-41<sup>7</sup> und SBA-15<sup>8</sup>, die der Familie der M41S-Materialien zugehörig sind. Mesoporöse Kieselsäuren lassen sich durch sogenannte Templatverfahren synthetisieren, in denen das amorphe Siliciumdioxid-Gerüst durch ein strukturdirektierendes Tensid aufgebaut wird. Als Präkursor dienen Natriumsilicatlösung oder organische Komponenten wie z.B. TEOS (Tetraethylorthosilicat), welche durch Ansäuern kolloidale Gele aus amorphem Siliciumdioxid liefern. Für das Material MCM-41 ergibt sich eine hexagonale Porenanordnung. Ein weiteres charakteristisches Merkmal für mesoporöse Materialien stellt der Effekt der *Hysterese* in Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Stickstoff dar.

Mögliche Anwendungen wurden erst im Laufe der letzten Jahre entwickelt und ergänzen in vielen Bereichen die mikroporösen Zeolithe. Darunter existieren zahlreiche Anwendungen als Katalysatoren, die durch Funktionalisierung mit Metallen oder spezifischen chemisch reaktiven Gruppen große Möglichkeiten eröffnen. Große Moleküle können in die Poren hinein diffundieren und zur Reaktion gebracht werden. Eine weitere Möglichkeit zur Verwendung mesoporöser Kieselsäure ist das *Nanocasting*. Diese Methode erlaubt die Nutzung der mesoporösen Materialien als Template für andere organische Strukturen. Schließlich können auch Modifikationen der Kieselsäuregeloberfläche eine Steigerung der Adsorptionskapazität für Kohlendioxid herbeiführen. So kann das Material je nach Modifizierung und Porenstruktur eine Vielzahl an kleineren Molekülen adsorbieren und über einstellbare Kinetiken wieder desorbieren.

Eine Modifizierung von MCM-41 mit hochdispersiven Lanthanoxidpartikeln erzeugt auf der Oberfläche basische Zentren, die zur Adsorption von Kohlendioxid genutzt werden können. Das behandelte Material zeigte eine kleine Abnahme des Porendurchmessers im Vergleich zu dem unbehandeltem Material. Die Imprägnierung

<sup>7</sup>MCM = Mobil Composition of Matter

<sup>8</sup>SBA = Santa Barbara Amorphous type material

gen resultierten in Beladungen mit bis zu 20 Gew.-% Lanthanoxid, die eine Steigerung der Adsorptionskapazität um bis zu 10 Gew.-% an Kohlendioxid zeigten [54].

Das eindimensionale Porensystem von modifizierten MCM-41-Systemen führt oft auch zur Limitierung der Diffusion, die sich durch Blockierung in den Poren bemerkbar macht. Daher eignen sich dreidimensional miteinander verknüpfte Porensysteme, wie z.B. in MCM-48, wesentlich besser für die Katalyse und die Adsorption. So wurde die Oberfläche von MCM-48 mit kurzkettigen Aminopropylgruppen modifiziert. Die erreichten Selektivitäten (Kohlendioxid / Stickstoff  $\geq 100$ ) überschritten bei Weitem die beobachteten Werte von Zeolithen (Zeolith 13X mit einer Selektivität von 16) [55].

## 2.3 Metallorganische Koordinationspolymere

### 2.3.1 Chemie und Topologie

Im letzten Jahrzehnt wuchs das Interesse an metallorganischen Koordinationspolymeren. Diese sind kristallin, nanoporös und werden als sogenannte MOFs (*Metal-Organic Frameworks*) bezeichnet. Der Term MOF geht auf YAGHI zurück [29]. MOFs enthalten kleine Metalloxidcluster, welche über polyfunktionale organische Liganden verbunden sind. Diese Liganden agieren als Verknüpfungseinheiten (*Linker* oder *Spacer*), die ein offenes und hochporöses dreidimensionales Netzwerk mit hoher spezifischer Oberfläche und hohem spezifischen Porenvolumen aufbauen. Die Möglichkeit, neue maßgeschneiderte hochporöse Materialien zu synthetisieren, eröffnet neue Verfahren in der Gasspeicherung, Adsorption, nichtlinearen Optik, im Ionenaustausch [56, 57] und der Katalyse [58].

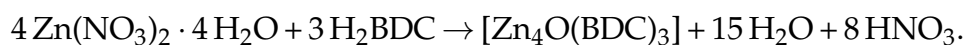
Eine Unterklasse in der allgemeinen Familie der MOFs stellen die MMOFs (*microporösen MOFs*) dar. Während jedes Jahr eine Vielzahl poröser Strukturen entdeckt wird, gibt es nur wenige, die auf die Gasphasenadsorption hin untersucht werden. Die Adsorptionseigenschaften sind den Zeolithen ganz und gar unähnlich, denn die Oberflächen und die Hohlräume der MMOFs bestehen aus aromatischen Ringen und anderen organischen Resten. Sie unterscheiden sich in ihrer komplexen Struktur und ihrem Aufbau ganz stark von anderen porösen Systemen, die auf Metalloxiden basieren. Diese Porenstruktur kann anders ausgelegt und modifiziert werden, um die Porengeometrie, Oberfläche und Chemie auf die jeweilige Größe auszurichten.

Das erfolgreiche Design der stabilen metallorganischen Gerüste kann anhand der Beispiele MOF-2 [29], MOF-5 [59] mit der Beschreibung der SBU sehr gut demonstriert werden. Das Prinzip wird für MOF-5 vorgestellt (s. Abbildung 2.4). SBUs haben intrinsische geometrische Eigenschaften. Diese ermöglichen den Aufbau und die Stabilität der Netzwerke (Synthese).  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{COO})_6$ -Einheiten in MOF-5 enthalten vier  $\text{Zn}_4\text{O}$ -Tetraeder, die über einen gemeinsamen Vertex und sechs Carboxylgruppen, die über die Kohlenstoffatome eine oktaedrische SBU bilden. Diese sind über aromatische Benzol-Einheiten verbrückt. Es entsteht ein kubisches Netzwerk, dessen Vertices die oktaedrischen SBUs darstellen. Die Kanten sind die Benzol-Linker, die mit den SBUs große und rigide Objekte darstellen. Die metall-enthaltenen kationischen SBUs sind

keine isolierbaren Einheiten, weshalb exakte chemische Bedingungen für die Bildung des entsprechenden SBU erforderlich sind. Alle Atome sitzen auf der Oberfläche und bilden die Grundlage für derart hohe spezifische Oberflächen von über  $4500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und Porenvolumina bis zu  $1,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (MOF-177) [60]. In anderen porösen Feststoffen wie Zeolithen ist der Innenbereich der Poren durch dicke Wände dominierend und führt zu einer geringeren spezifischen Oberfläche mit kleinerem Porenvolumen.

Diese Klasse der kristallinen Materialien mit hoher Stabilität, abstimmbarer Porengröße, organischer Funktionalität und Porosität bietet sich durch die MOF-Chemie erst an. Eine Entwicklung, die sich in dem Feld der MOFs abzeichnet und ein allgemeingültiges Konzept liefert, ist das Prinzip der *Isoretikulären Synthese* [61]. Sie dient als Werkzeug in der Synthese von MOFs mit Hilfe der SBUs. Mit den sehr gut definierten und rigiden Baueinheiten kann das Design eines erweiterten Netzwerkes realisiert werden. Retikuläre Synthese kann als Prozess des Zusammenbaus von entworfenen molekularen Baueinheiten in vorbestimmte geordnete Netzwerke verstanden werden. Es unterscheidet sich von der organischen Retrosynthese, durch die strukturelle Integrität und Rigidität der Baueinheiten, da sie beim Zusammenbau unverändert bleiben. Dies ist ein wichtiger Aspekt, der den Nutzen des Designs von porösen kristallinen Feststoffen erstmals realisiert. Die wissenschaftliche Untersuchung in dem Gebiet der MOFs und der Zeolithe ist so weit vorangeschritten, dass mehrere Beispiele den Ansatz der Baueinheiten im Bereich der isoretikulären Synthese stützen. Es wurden bis zu 4000 Kristallstrukturen von MOFs gefunden, in denen ein Metallkation oder Cluster durch organische Komponenten miteinander verbunden sind. Darunter sind viele funktionelle Gruppen der Linker wie Cyanide, Pyridyle, Phosphate und Carboxylate vertreten [62].

MOFs können auf vielfältige Weise synthetisiert werden. Hauptsächlich werden solvothermale Synthesen bevorzugt [22, 29], aber auch durch die Fällung mittels einer organischen Base bei Raumtemperatur können MOFs als Mikrokristallite hergestellt werden [63]. Im Beispiel von MOF-5 geschieht dies über die folgende Reaktionsgleichung:



Neben den MOFs wurden schon viele poröse Systeme auf Adsorption von gasförmigen Kohlendioxid hin untersucht [64]. Aufgrund der hohen spezifischen Oberflächen und großen spezifischen Porenvolumina von MOFs eignen sie sich zur Speicherung

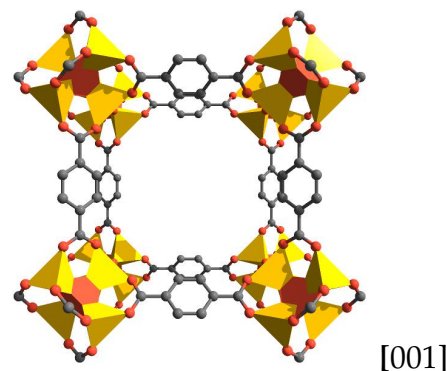


Abbildung 2.4: Elementarzelle von MOF-5; Anordnung der rigiden Metall-Carboxylat-Cluster, die durch Copolymerisation von  $\text{Zn}^{2+}$ -Kationen und Benzoldicarboxylat-Einheiten entstehen; Die Wasserstoffatome wurden wegen einer besseren Übersichtlichkeit ausgelassen;  $\text{Zn}^{2+}$  (gelb), O (rot) und C (schwarz).

von Kohlendioxid bei relativ niedrigem Druck [65]. Für ein Adsorbens sind große Speicherkapazitäten von Vorteil, aber nur wenn große Selektivitäten für andere Permanentgase erreicht werden können.

Die Untersuchungen an MOFs brachten viele neuartige Phänomene hervor, wie dynamische Systeme, die ihre Porengeometrie durch Wechselwirkung mit dem Adsorptiv verändern können. Ein solches Beispiel zeigt sich bei KONDO et al., in dem die Expansion eines zweidimensionalen MOF-Schichtsystems durch die Wechselwirkung von Kohlendioxid zur Bildung eines Clathrats führt (*Gate Adsorption*) [66]. Es wurden zahlreiche Untersuchungen in Form der Adsorptionsisothermen von Kohlendioxid an MOFs publiziert, die auch durch GCMC-Methoden gestützt werden [67].

Das Potential zur Gastrennung durch MOFs lässt sich durch Durchbruchkurven verifizieren. So zeigte das interpenetrierte Material MOF-508b [ $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(4,4'\text{-Bipyridin})$ ] in den binären Gasgemischen Stickstoff / Kohlendioxid und Methan / Kohlendioxid eine Trennung von Kohlendioxid in der Festbettadsorption [68]. Dabei konnten alle beteiligten Spezies durch die  $0,4 \times 0,4 \text{ nm}$  großen Poren adsorbiert werden. Die bevorzugte Adsorption von Kohlendioxid im Gerüst basiert auf elektrischen Wechselwirkungen.

Großporige Systeme mit kleinen Porenöffnungen zeigten ebenfalls eine gute Selektivität für Kohlendioxid aus Gasgemischen mit Stickstoff und Methan [69]. Durch den Austausch der Metall-Kationen in MOFs kann eine Verbesserung der Adsorptionskapazität von Kohlendioxid erreicht werden. Das hexagonale zylindrische Porensystem von MOF-74 (Zn) konnte mit dem gleichem Linker DOBDC<sup>9</sup> und mit unterschiedlichen Metallkationen (Co, Ni, Mg) synthetisiert werden. Bei niedrigem Druck von etwa einem bar adsorbiert das Material MOF-74 (Mg) nahezu 35,2 Gew.-% an Kohlendioxid [70].

### 2.3.2 HKUST-1

Das von CHUI et al. erstmals beschriebene Material HKUST-1 [ $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ ] ist ein hochporöses metallorganisches Koordinationspolymer, welches kubisch flächenzentrierte Kristalle ausbildet [21]. Diese Kristalle enthalten ein dreidimensionales System von quadratischen Poren mit Abmessungen von  $0,9 \times 0,9 \text{ nm}$ , die bis zu 10 Wassermoleküle pro Formeleinheit aufnehmen können. Aus der gemessenen Kristallstruktur geht hervor, dass das elektrisch neutrale Gerüst aus dimeren Kupfertetracarboxylat-Einheiten aufgebaut ist. Der Abstand zwischen den beiden Kupferatomen beträgt  $0,2628 \text{ nm}$ . Die sechs Carboxylfunktionen von zwei BTC-Linkern binden an vier Koordinationsstellen, von denen jeweils drei  $\text{Cu}^{2+}$ -Kationen pro Formeleinheit verknüpft sind. Jedes Metallatom vervollständigt eine pseudo-oktaedrische Koordinationssphäre mit einem axialen Liganden, der um  $90^\circ$  zu der Cu–Cu-Bindung versetzt ist. Solche bimetallischen Tetracarboxylate sind im Allgemeinen sowohl mit Kupfer als auch mit anderen Übergangsmetallen sehr stabil. Die Kristallstruktur einer Elementarzelle ist in Abbildung 2.5 abgebildet.

<sup>9</sup>DOBDC = 2,5-Dioxido-1,4-benzoldicarboxylat



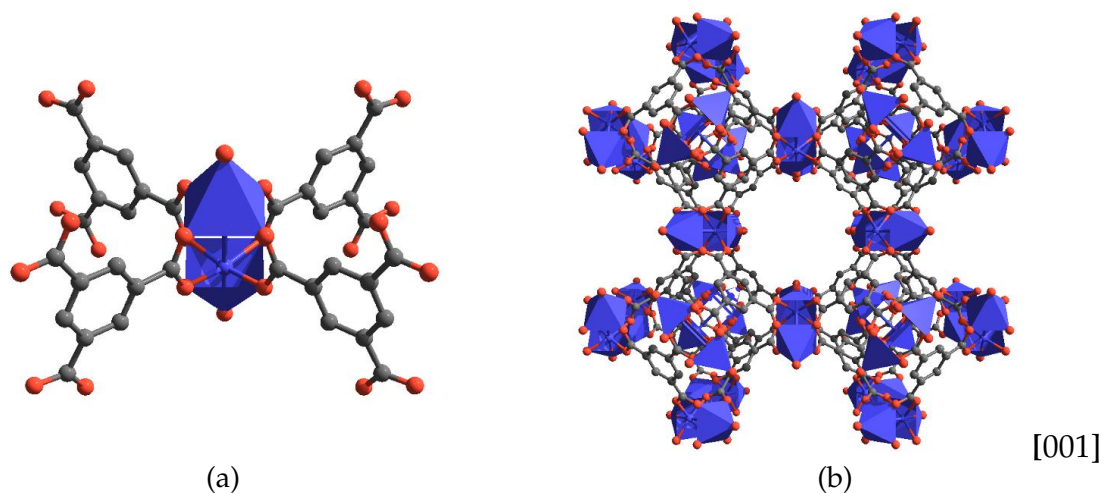


Abbildung 2.5: (a) Schaufelrad-Einheit; (b) Strukturausschnitt von HKUST-1; Die Wasserstoffatome wurden wegen einer besseren Übersichtlichkeit ausgelassen;  $\text{Cu}^{2+}$  (dunkelblau), O (rot) und C (schwarz).

Die SBU in HKUST-1 stellt eine oktaedrische Einheit mit den Kupferdimeren an den sechs Vertices des Oktaeders dar. Auf den Oktaederflächen liegen insgesamt vier BTC-Einheiten, die mit den Kupferdimeren verknüpft sind. Die Anordnung und Verbindung mehrerer oktaedrischer SBUs ergibt damit das kubische Netzwerk von HKUST-1. Dieses Material besitzt an den Kupferdimeren zwei freie Koordinationsstellen, an denen bei Raumtemperatur jeweils zwei Wassermoleküle gebunden werden können. Die Dehydratation von HKUST-1 kann bei Temperaturen von über  $100^\circ\text{C}$  erreicht werden. Charakteristisch für diesen Vorgang ist der einhergehende Farbwechsel von HKUST-1 von Türkis zu tiefem Dunkelblau. Die Fähigkeit, koordinativ Wasser zu binden, erlaubt auch den Austausch mit anderen Liganden, wie z.B. Pyridin. Diese freie Koordinationsstelle wurde in HKUST-1 mit spektroskopischen Methoden wie z.B. UV-Vis, Raman, EXAFS und XANES charakterisiert [71]. Die Farbänderung von der hydratisierten zu der hydratisierten Phase beruht auf den d-d-Übergängen der  $\text{Cu}^{2+}$ -Kationen, die einer starken elektrischen Einwirkung der Umgebung ausgesetzt sind. In der Hydratphase tritt ein LMCT (*Ligand Metal Charge Transfer*) zwischen den Sauerstoffatomen und den Cu(II)-Spezies bei  $30000\text{ cm}^{-1}$  auf. Die energetische Lage der d-d-Bande bei  $11900\text{ cm}^{-1}$  ist typisch für die deformierte oktaedrische Geometrie des Kupferkomplexes. Aus der Simulation von PXRD-Daten geht hervor, dass bei der Entfernung von Wasser der Abstand der Kupferatome im Dimer sich verringert und die  $\text{Cu}^{2+}$ -Kationen quasi eine quadratisch planare Anordnung einnehmen. Die Folge ist eine geringfügige Kontraktion der Elementarzelle von HKUST-1. Infrarotspektroskopische Untersuchungen von HKUST-1 zeigen bei tiefen Temperaturen (80 – 200 K) die Existenz unterschiedlicher Adsorbatspezies von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoffmonoxid, Stickstoff und Wasserstoff [72].

Die Lewis-Acidität und die katalytische Aktivität wurden anhand mehrerer Testreaktionen z.B. der Isomerisierung von  $\alpha$ -Pinenoxid zu Campholenaldehyden, erprobt

[73]. Dabei zeigte sich, dass HKUST-1 eine starke Lewis-Säure darstellt. Neben der katalytischen Anwendung wurde HKUST-1 auch für die Gasphasenadsorption zur Trennung von Propan und Propen herangezogen. WAGENER et al. konnten zeigen, dass HKUST-1 Propan von Propen mit Trennfaktoren von  $\alpha \approx 2$  separiert [74]. Der MOF zeigt in den gemessenen Adsorptionsisothermen ebenso hohe Kapazitäten und Selektivitäten für Kohlendioxid im Vergleich zu Methan und Stickstoff. Damit ist das Adsorbens ein potentieller Kandidat für die technische Adsorption von Kohlendioxid für das Biogas-Upgrading [75] als auch für die Entfernung von Kohlendioxid aus Rauchgasen [76]. Ein sehr interessantes Phänomen ist die verstärkte Adsorption von Kohlendioxid durch die Koordination von Wasser an den Kupferdimeren [77]. Dadurch wird die polare Umgebung in den Poren durch das Dipolmoment des Wassers verstärkt und begünstigt die Wechselwirkung mit dem Kohlendioxidquadrupol. Die alleinige Koordination an den freien Stellen erreicht sein Maximum bei etwa (40 Gew.-%) bei einer Beladung mit 4 Gew.-% Wasser.

HKUST-1 besitzt ein bimodales Mikroporensystem, das durch die Verwendung von strukturdirigierenden Tensiden zu Mesoporen erweitert werden kann [78]. Hieraus ergeben sich neue Eigenschaften, die z.B. in katalytischen Anwendungen genutzt werden können.

### 2.3.3 MIL-53 (Al)

Es sind drei Modifikationen von MIL-53 (Al) [Al(OH)(BDC)] mit derselben Topologie bekannt [79, 24, 80]. Dieser MOF wird durch die Verknüpfung von *trans*-Ketten der BDC-Einheiten mit den Vertices von  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ -Oktaeder aufgebaut. Jedes BDC-Anion besitzt zwei Carboxylfunktionen, die mit zwei benachbarten Aluminiumkationen verbunden sind. Der Abstand zwischen Aluminium und Sauerstoff (Al–O  $\approx 0,182 - 0,200$  nm) ist typisch für eine oktaedrische Geometrie mit den Bindungslängen im BDC-Linker (C–C  $\approx 0,143 - 0,151$  nm; C=C  $\approx 0,135 - 0,146$  nm; C–O  $\approx 0,123 - 0,139$  nm). Die unterschiedlichen Porengeometrien der eindimensionalen Struktur sind vom Adsorbat abhängig. Dieser Effekt wird in der Literatur als *Breathing Effect* bezeichnet. Die Phase MIL-53<sup>as</sup><sup>10</sup> besitzt Poren von  $0,73 \times 0,77$  nm, die mit ungeordneten BDC-Molekülen gefüllt sind. Bei höheren Temperaturen über 275 °C können die BDC-Moleküle im Luftstrom entfernt werden und dadurch können sich die freien Poren der Phase MIL-53<sup>ht</sup><sup>11</sup> bilden (s. Abbildung 2.6). Die Poren erweitern sich zu  $0,85 \times 0,85$  nm. Durch die reversible Adsorption von Wasser kann die Phase MIL-53<sup>lt</sup><sup>12</sup> mit einer signifikanten Änderung der Porengeometrie in MIL-53<sup>ht</sup> umgewandelt werden ( $0,26 \times 1,36$  nm).

Zuerst wurde der *Breathing Effect* an MIL-53 (Al) (Cr) entdeckt [81]. Die starke Wasserstoffbrückenbindung von Wasser mit den Hydroxylgruppen der  $\text{CrO}_4(\text{OH})_2$ -Oktaeder, die hydrophilen Teile der Pore (Sauerstoffatome und Hydroxylgruppen)

<sup>10</sup>as = as synthesized

<sup>11</sup>ht = high temperature

<sup>12</sup>lt = low temperature

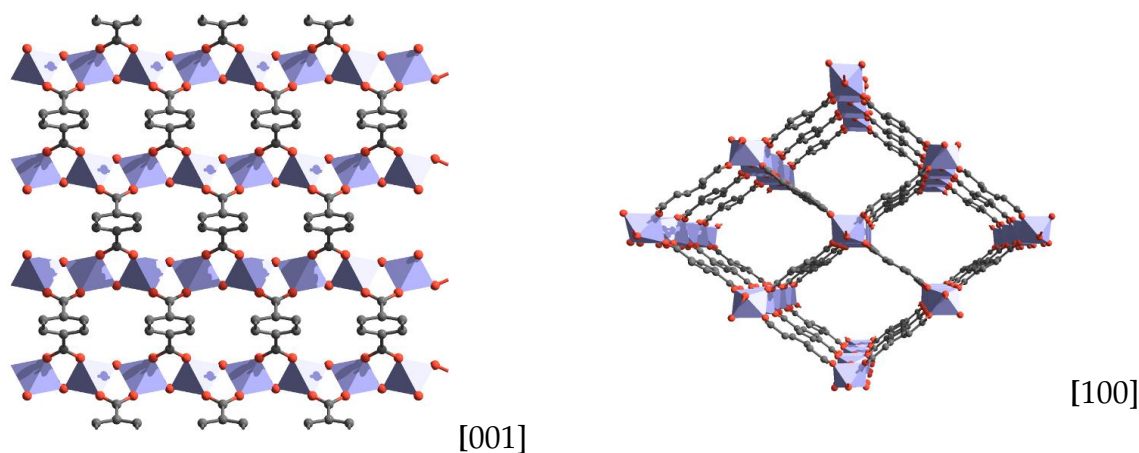


Abbildung 2.6: Strukturausschnitte von der hydratfreien Phase von MIL-53 $ht$  (Al); Al<sup>3+</sup> (hellblau), O (rot) und C (schwarz).

und die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der aromatischen Systeme untereinander sind für die Torsion der oktaedrischen Geometrie des Chromkomplexes verantwortlich. Diese Kräfte wirken auf das Gerüst und initiieren eine Kontraktion des Netzwerks, dessen Kristallite damit auch strukturelle Defekte erleiden. Dieser Prozess vollzieht sich innerhalb weniger Minuten.

Ein drastischer Unterschied in der Selektivität für Kohlendioxid aus Gasgemischen mit Methan besteht zwischen der hydratfreien Phase MIL-53 $ht$  (Cr) und der Hydratphase MIL-53 $lt$  (Cr). MIL-53 $lt$  (Cr) besitzt in der Adsorptionsisotherme von Kohlendioxid einen sprunghaften Anstieg bei etwa 10 bar und zeigt in Relation zum Methan eine große Beladung mit bis zu 8,3 mmol g<sup>-1</sup> [82]. Quantenchemische Rechnungen (Dichtefunktionaltheorie) für MIL-53 (Al, Cr) und MIL-47 (V) zeigen, dass die  $\mu$ -OH Gruppe einen entscheidenden Einfluss auf die Wechselwirkung mit Kohlendioxid hat. In MIL-47 fehlen diese Gruppen und führen zu einer schwächeren Adsorption von Kohlendioxid [83]. Die Selektivitäten von Kohlendioxid / Methan wurden bei hohem Druck in Festbettadsorbern an MIL-53 $ht$  (Al) untersucht [84]. Wird der Linker BDC mit einer weiteren Aminogruppe funktionalisiert, kann eine Steigerung der Wechselwirkung von Kohlendioxid erreicht werden. Das Material [Al(OH)BDC-NH<sub>2</sub>] zeigt bessere Selektivitäten bei der Trennung von Stickstoff / Kohlendioxid- und Methan / Kohlendioxid-Gemischen und kann für die selektive Adsorption von Kohlendioxid verwendet werden [85, 86, 87]. Die basische Aminogruppe in MIL-53 (NH<sub>2</sub>) (Al) kann auch in der Basenkatalyse eingesetzt werden [88].

## 3 Adsorption im durchströmten Festbett

### 3.1 Thermodynamik der Gasphasenadsorption

Die Beschreibung des thermodynamischen Gleichgewichts kann auf drei Arten erfolgen: *Adsorptionsisothermen*, *Adsorptionsisosteren* und *Adsorptionsisobaren*. Die Adsorptionsisotherme gibt die Beziehung zwischen adsorbiertem Volumen (Beladung des Adsorbenten) und Partialdruck oder Konzentration des Adsorptivs in der Gas oder Flüssigphase wieder. Die übliche Formulierung des Adsorptionsgleichgewichts erfolgt meist über die Adsorptionsisotherme. Die Beschreibung der Isotherme kann wie folgt über die Darstellung des Partialdrucks des Adsorptivs in der Gasphase  $P$  in kPa und die Adsorbensbeladung in [mmol (Adsorptiv) / g (Adsorbens)] geschehen. Die Beladung  $q$  umfasst ausschließlich die adsorbierten Moleküle, daher werden die Moleküle in der Gasphase und in der Pore vernachlässigt.

Das allgemeine Konzept zur theoretischen und thermodynamischen Beschreibung des Gasphasengleichgewichts wurde bereits von GIBBS 1876 eingeführt [89]. In vier Stufen wird das Konzept einer Adsorptionsisotherme hergeleitet. Die *Gibbs'sche Adsorptionsisotherme* geht von folgenden Annahmen aus:

1. *Thermisches, mechanisches und chemisches Gleichgewicht aller beteiligten Phasen.*
2. *Adsorbens erfährt keine thermodynamische Änderung.*
3. *Oberfläche und Struktur sind unabhängig von Druck und Temperatur.*
4. *Die benetzte Oberfläche hängt nicht von der Art des adsorbierten Moleküls ab.*

Das *Gibbs'sche Phasensystem* reduziert das Dreiphasensystem (Adsorbens-Adsorbat-fluide Phase) auf ein Zweiphasensystem (Adsorptiv-fluide-Phase). Die Vernachlässigung der Volumina der adsorbierten Phase entspricht in Analogie, die aus der Thermodynamik bekannten Flüssig-Dampf-Gemische. Dabei wird aber nicht ausreichend die Porenstruktur des Adsorbenten berücksichtigt. Die Adsorption kann letztens als Reduzierung der Oberflächenspannung an der benetzten Adsorbensfläche aufgefasst werden. Für das thermodynamische Gleichgewicht ergibt sich die Gibbs'sche Isotherme als:

$$A\pi = RT \int_0^P n \, d \ln P, \quad (3.1)$$

wobei  $\pi$  den Spreitungsdruck und  $A$  die Fläche des Adsorbats darstellt. Diese Gleichung dient insbesondere als Ausgangsbasis für die Herleitung von Mehrkomponentenisothermen und anderen Modellen. Adsorptionsisothermen werden in der Praxis laut IUPAC in sechs Formen klassifiziert. Diese Formen hängen jeweils von dem

Porendurchmesser des verwendeten Materials ab. So werden laut IUPAC die Porendurchmesser in vier Gruppen eingeteilt, die in der Tabelle 3.1 mit dem jeweils zugehörigen Isothermentyp aufgelistet sind.

Tabelle 3.1: Klassifikation der Poren und deren zugehörige Adsorptionsisothermen [90].

Porentyp	Porengröße/ nm	Isothermentyp
Ultramikroporen	< 0,5	I
Mikroporen	0,5 – 2	I
Mesoporen	2 – 50	IV, V
Makroporen	> 50	II, III, VI

### 3.1.1 Henry-Isotherme

Die einfachste Gleichung, die eine Adsorptionsisotherme beschreiben kann, ist die einparametrische Henry-Gleichung. Sie erhielt ihren Namen aus der chemischen Absorption und Extraktion und lässt sich unter den folgenden Annahmen formulieren:

- *Alle Adsorptionsstellen sind energetisch gleichwertig.*
- *Alle Adsorptionsstellen können von nur einem Molekül oder Gasatom besetzt werden.*
- *Es existiert keinerlei Wechselwirkung zwischen den Adsorbatmolekülen.*

Für das Gleichgewicht besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Partialdruck und Adsorbatkonzentration und lautet:

$$C_\mu = K_H(T) P. \quad (3.2)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $K_H$  wird auch HENRY-Konstante genannt. Diese Isothermengleichung ist aus der Thermodynamik nicht herleitbar bzw. kann nicht aus der Gibbs'schen Isothermengleichung entwickelt werden. Daher gilt sie nur unter speziellen Bedingungen. Darunter zählt ein kleiner Druck- oder Konzentrationsbereich, in denen ein linearer Zusammenhang mit der adsorbierten Stoffmenge im Gleichgewicht besteht [91]. Da sie nur einen Parameter aufweist, kann sie problemlos über eine lineare Regression an die Daten angepasst werden. Trotz ihres eingeschränkten Einsatzbereichs wird sie oft in Modellierungen von Adsorptionsgleichgewichten verwendet.

### 3.1.2 Freundlich-Isotherme

Die FREUNDLICH-Gleichung ist eine der ersten empirischen Gleichungen, die verwendet wurde, um Daten des Adsorptionsgleichgewichts zu beschreiben [92]. Die Gleichung hat folgende Form:

$$C_\mu = KP^n, \quad (3.3)$$

wobei  $C_\mu$  die Konzentration der adsorbierten Spezies darstellt.  $K$  und  $n$  sind generell temperaturabhängig. Der Parameter  $n$  ist meist kleiner als Eins. Je kleiner der Wert wird, umso mehr nimmt die Isotherme ein nichtlineares Verhalten an. Für recht kleine Werte ( $n < 0,1$ ) zeigt die Adsorptionsisotherme eine Annäherung an rechtwinkelige Isothermen oder auch irreversible Isothermen. Normalerweise wird dieser Ausdruck verwendet, wenn ein sehr geringer Druck erforderlich ist, um eine Desorption des Adsorbats von der Oberfläche zu bewirken. Die FREUNDLICH-Gleichung wird oft in der Beschreibung der Adsorption von organischen Bestandteilen aus wässrigen Mischungen auf Aktivkohlen in Verbindung gebracht. Sie ist natürlich auch auf andere Bereiche wie der Gasadsorption mit heterogenen Oberflächen anwendbar. Diese Systeme sollten eigentlich keine HENRY-Adsorption im niedrigen Druckbereich und keine Sättigungskapazität bei sehr hohem Druck aufweisen. Dafür ist die FREUNDLICH-Gleichung in einem engen Bereich der experimentellen Daten hervorragend geeignet.

Obwohl die FREUNDLICH-Isotherme ursprünglich als empirische Gleichung vorgeschlagen wurde, ist eine theoretische Begründung möglich. Die Herleitung beruht auf der Annahme, dass die Adsorption auf einer energetisch heterogenen Oberfläche stattfindet. Jede Adsorptionsstelle kann nur ein Adsorbatmolekül aufnehmen. Daher kann für jede Stelle die LANGMUIR-Gleichung zur Beschreibung des Gleichgewichts verwendet werden. Die Adsorptionsenergie, die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens, unterliegt einer Verteilung mit einer exponentiellen Dämpfungsfunktion über alle Adsorptionsstellen.

### 3.1.3 Langmuir-Isotherme

LANGMUIR schlug 1918 als erster eine kohärente Theorie zur Adsorption auf einer flachen Oberfläche vor [93]. Diese Theorie basiert auf einem kinetischen Ansatz, der die Geschwindigkeitsrate der Adsorption mit der Geschwindigkeitsrate der Desorption auf der Oberfläche gleichsetzt. Der Adsorptionsprozess selbst kann als kontinuierliches Beschuss von Molekülen auf einer flachen Oberfläche umschrieben werden. Dabei trifft ein Teil der Moleküle die Oberfläche und wird durch die VAN DER WAALS-Wechselwirkung gebunden, die wiederum zu einer Kondensation von Adsorptivmolekülen führt. Der andere Teil kollidiert an der Oberfläche, ohne sich an deren Adsorptionsstellen zu binden. Prinzipiell ähnelt dieses Verhalten sehr der Reflexion von Licht an einem Spiegel. Aber die gebundenen Moleküle können auch ihre Bindung zur Oberfläche verlieren (Verdampfung). Für die Erhaltung der adsorbierten Menge auf der Oberfläche muss die Desorptionsrate der Verdampfung gleich der Adsorptionsrate sein. Somit ist das Gleichgewicht erst bei einer Nullrate erreicht. Langmuir machte die drei Annahmen:

1. *Die Oberfläche ist energetisch homogen und auf molekularer Ebene ideal glatt.*
2. *Die Adsorption findet nur an spezifischen Stellen auf der Oberfläche statt.*
3. *Jede Adsorptionsstelle kann nur durch ein Molekül oder Gasatom besetzt werden.*

Die LANGMUIR-Gleichung gibt viele Adsorptionsisotherme in guter Übereinstimmung zu den experimentellen Daten wieder. Im Idealfall ist die Bedeckung gleich eins, aber für reale Oberflächen ergeben sich Werte für die Bedeckung meist weniger als Eins. Die Bedeckung kann ausgedrückt werden als:

$$\theta = \frac{C_\mu}{C_{\mu s}} = \frac{b(T) P}{1 + b(T) P}. \quad (3.4)$$

Hierbei steht der Index  $\mu$  für die adsorbierte Phase der Konzentration  $C$ . Der Parameter  $b$  ist temperaturabhängig und sinkt mit steigender Temperatur. Das bedeutet die Adsorption ist ein exothermer Prozess. Damit die Adsorption auch stattfindet, muss die freie Energie und die Entropieänderung negativ sein, aufgrund einer Erniedrigung der Freiheitsgrade. Es gilt dann für die Enthalpieänderung:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S < 0. \quad (3.5)$$

Die Temperaturabhängigkeit mit dem präexponentiellem Faktor der Affinitätskonstanten  $b(T)$

$$b(T) = b_\infty \exp\left(\frac{Q}{RT}\right). \quad (3.6)$$

$Q$  ist hier die Aktivierungsenergie der Desorption und gleichzeitig die Adsorptionsenthalpie der physikalisch adsorbierten Spezies. Der Parameter  $b(T)$  wird oft auch Affinitätskoeffizient oder LANGMUIR-Konstante genannt. Er gibt die Anziehung der adsorbierten Spezies auf der Oberfläche wieder. Bei sehr kleinem Druck reduziert sich die LANGMUIR-Gleichung zu der HENRY-Gleichung ( $bP < 1$ ). Bei sehr hohem Druck erreicht die adsorbierte Stoffmenge einen endlichen Wert, der sogenannte Sättigungskapazität  $C_{\mu s}$ , welche einer kompletten Bedeckung ( $\theta = 1$ ) mit einer monomolekularen Schicht von Adsorbat entspricht. Der Affinitätskoeffizient steht in direktem Zusammenhang mit der isothermen Adsorptionsenthalpie, die beladungsunabhängig ist und durch die thermodynamische Beziehung von VAN'T HOFF hergeleitet werden kann als:

$$\frac{\Delta H}{RT^2} = - \left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{C_\mu}. \quad (3.7)$$

Für die Langmuir-Isotherme der gegebenen Form in Gleichung 3.4, wird durch die Bildung des totalen Differentials und Substitution in der van't Hoff-Gleichung erhalten:

$$\frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{Q}{RT^2} + \delta(1 + bP). \quad (3.8)$$

Eine Erweiterung der bekannten LANGMUIR-Gleichung stellt die LANGMUIR-FREUNDLICH-Gleichung dar. SIPS erkannte das Problem des kontinuierlich stetigen Anstiegs der adsorbierten Menge für hohe Konzentrationen der FREUNDLICH-Gleichung. Sein Modell besitzt eine endliche Sättigungskapazität und hat die allgemeine Form [94]:

$$C_\mu = C_{\mu s} \frac{(b(T) P)^n}{1 + (b(T) P)^n}. \quad (3.9)$$

Diese Gleichung ähnelt sehr der LANGMUIR-Gleichung. Der Unterschied zwischen der LANGMUIR- und der SIPS-Gleichung besteht im zusätzlichen exponentiellen Faktor  $n$ . Ist der Parameter  $n = 1$ , dann reduziert sich der Term zu der LANGMUIR-Gleichung und gilt für ideal glatte Oberflächen. Daher kann der Parameter  $n$  zur Beschreibung der Heterogenität betrachtet werden.

## 3.2 Modelle für die Mehrkomponentenadsorption

### 3.2.1 Multi-Freundlich-Modell

Eine Gleichung zur Berechnung der Mehrkomponentenadsorption für die FREUNDLICH-Gleichung wurde von SHEINDORF, REBHUN und SHEINTUCH vorgeschlagen [95]. Unter der Annahme einer exponentiellen Verteilung der Adsorptionsenergien für jede Komponente, hat das MULTI-FREUNDLICH-MODELL die Form:

$$C_{\mu i} = K_i P_i \left( \sum_{j=1}^k a_{ij} P_j \right)^{n_i-1}, \quad (3.10)$$

wobei  $a_{ij}$  den Kompetitionsfaktor darstellt und aus den experimentellen Daten der Mehrkomponentenisothermen erst bestimmt werden muss. Dagegen werden die Parameter  $K_i$  und  $n_i$  aus den Adsorptionsisothermen der reinen Komponenten erhalten. Für ein binäres System ergeben sich die Gleichungen:

$$C_{\mu 1} = K_1 P_1 (P_1 + a_{12} P_2)^{n_1-1} \quad \text{und} \quad (3.11)$$

$$C_{\mu 2} = K_2 P_2 (a_{12} P_1 + P_2)^{n_2-1}.$$

### 3.2.2 Multi-Langmuir-Modell

Eine Vielzahl von Mehrkomponentenadsorptionsmodellen basiert auf Erweiterungen der Adsorptionsgleichungen für reine Komponenten. Eine simple Erweiterung der LANGMUIR-Gleichung ist das MULTI-LANGMUIR-Modell von MARKHAM und BENTON [96]. Es wurde eine einheitliche Oberfläche angenommen, die nur aus einer Monolage von Molekülen besteht und die Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Spezies nicht berücksichtigt. Für die Beladung der  $N$  Komponenten gilt:

$$\theta_i = \frac{C_{\mu i}}{C_{\mu s i}} = \frac{b_i P_i}{1 + \sum_{j=1}^N b_j P_j}. \quad (3.12)$$

Unter der Annahme, dass die Maximalbeladung  $C_{\mu s, i}$  für alle  $N$  Komponenten gleich groß ist, erweist sich dieses Modell als thermodynamisch konsistent. Die Anpassung mit einer thermodynamisch gültigen MULTI-LANGMUIR-Isotherme erreicht meistens aber nur geringfügig gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Daher wird diese Bedingung der Konsistenz in der Praxis häufig vernachlässigt.



Ein ähnliches Modell zur Bestimmung des Adsorptionsgleichgewichts für Mehrkomponenten lässt sich auch für die Sips-Gleichung zeigen [97]:

$$\theta_i = \frac{C_{\mu i}}{C_{\mu si}} = \frac{(b_i P_i)^n}{1 + \sum_{j=1}^N (b_j P_j)^n}. \quad (3.13)$$

### 3.2.3 IAST-Modell

Neben den Erweiterungen der Gleichungen von Adsorptionsisothermen für reine Komponenten zu Mehrkomponentensystemen, wurden auch andere Modelle vorgeschlagen, die unter thermodynamischen Betrachtungen abgeleitet wurden. Dazu zählen die Modelle: *IAST = Ideal Adsorption Solution Theory* [98], *VSM = Vacancy Solution Model* [99, 100], die Erweiterung zu *VSM Flory-Huggins-VSM* [101], *Simplified Statistical Thermodynamic Model of Ruthven* [102]. *MR-MSL = Multiregion-Multisite-Langmuir* [103] etc.. Ein weit verbreitetes Modell zur Vorhersage von Mehrkomponentenadsorption ist das IAST-Modell von MYERS und PRAUSNITZ, das sich nicht nur in den wissenschaftlichen Bereichen etabliert hat. Das IAST-Modell zeigte im Vergleich mit anderen Modellen eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten an Zeolithen in der Mehrkomponentenadsorption [104]. Eine thermodynamische Herleitung des IAST-Modells wird in den Originalarbeiten von Myers u. Prausnitz vorgestellt, auf die aber hier verzichtet werden soll. Auf der Basis der ermittelten Adsorptionsisothermen für reine Komponenten wie z.B. LANGMUIR- oder FREUNDLICH-Isotherme in der Form

$$C_{\mu j}^0 = f^0(P_j^0), \quad (3.14)$$

kann die Mehrkomponentenadsorption berechnet werden. Alle Parameter der reinen Komponenten werden mit dem Index 0 gekennzeichnet. Das IAST-Modell basiert auf den Annahmen:

- *Fluide und adsorbierte Phase verhalten sich ideal (Ideal Solution).*
- *Die adsorbierte Phase ist eine zweidimensionale Schicht, die mit der fluiden Phase im Gleichgewicht steht.*
- *Die Grenzfläche  $A$  ist dem Spreitungsdruck  $\pi$  zugeordnet.*

Der Spreitungsdruck an der Oberfläche entspricht während der Adsorption des Gemischs gleich der Adsorption der reinen Komponente und lautet:

$$\frac{A\pi}{RT} = \int_0^{P_1^0} \frac{C_{\mu 1}}{P_1} dP_1 = \int_0^{P_2^0} \frac{C_{\mu 2}}{P_2} dP_2 = \dots \int_0^{P_N^0} \frac{C_{\mu N}}{P_N} dP_N. \quad (3.15)$$

Für ein System mit  $N$  enthaltenen Spezies, können die IAST-Gleichungen analog dem Gesetz von RAOULT für ein ideales Adsorptionssystem formuliert werden:

$$PY_i = P_i = x_i P_i^0(\pi) \quad \text{für} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.16)$$

und die Summe der Stoffmengenanteile ist definitionsgemäß gleich Eins

$$\sum_{j=1}^N x_j = 1, \quad (3.17)$$

wobei  $P_i^0(\pi)$  der hypothetische Druck der reinen Komponente darstellt. Die partiellen Beladungen können dann aus dem Stoffmengenanteil und der Gesamtbeladung über

$$C_{\mu i} = x_i C_{\mu T} \quad (3.18)$$

berechnet werden. Für die Gesamtbeladung gilt:

$$\frac{1}{C_{\mu T}} = \sum_{j=1}^N \frac{x_j}{C_{\mu j}^0}. \quad (3.19)$$

Dieses Gleichungssystem wird im Allgemeinen iterativ gelöst und hängt von der Komplexität der eingesetzten Isothermen ab. Das auftretende Integral der Gleichung 3.15 für den Spreitungsdruck muss in einigen Fällen numerisch gelöst werden, z.B. mit Hilfe der SIMPSON-Regel oder einer GAUSS-Quadratur. Es sind aber auch analytische Ausdrücke für den Spreitungsdruck der Standardisothermen LANGMUIR und FREUNDLICH bekannt, sowie komplette Lösungen zu der Adsorption für binäre Gasgemische [105].

### 3.3 Interpartikuläre Transportprozesse

#### 3.3.1 Knudsen-Diffusion

Der Stofftransport in hochporösen Medien wird maßgeblich von der Stofftransportkinetik bestimmt. Dabei finden mehrere Prozesse, die etwa nacheinander oder parallel ablaufen können, statt. Der erste Mechanismus ist die KNUDSEN-Diffusion und beschreibt nur den Transport freier beweglicher Moleküle in der Gasphase, die sich ohne den Kontakt zu anderen Molekülen in der Pore bewegen können. Der beobachtete Fluss ist von der Molekülmasse  $M$  abhängig, da sich leichte Teilchen gleicher Temperatur schneller als schwere Teilchen mit derselben Temperatur bewegen [106]. Wird die mittlere freie Weglänge  $\lambda_F$  aus der kinetischen Gastheorie betrachtet mit

$$\lambda_F = \frac{kT}{\pi d^2 P \sqrt{2}}, \quad (3.20)$$

so sind die Poren kleiner als  $\lambda_F$ , so wird dann der Stofftransport nur durch die Reflexion der Moleküle an den Porenwänden dominiert. Dies passiert bei niedrigem Druck und bei einem Porendurchmesser kleiner 10 bis 100 nm und wird durch die KNUDSEN-Zahl wiedergegeben mit

$$\text{Kn} = \frac{\text{mittlere freie Weglänge}}{\text{Porendurchmesser}} = \frac{\lambda_F}{d}. \quad (3.21)$$

Die Triebkraft des hier beschriebenen Mechanismus ist der Konzentrationsgradient und wird über den Parameter der KNUDSEN-Diffusionskoeffizient  $D_K$  der Spezies  $i$  charakterisiert und lautet:

$$D_K = \frac{4}{3} K_0 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad \text{mit dem KNUDSEN-Flussparameter} \quad K_0 = \frac{r}{2}. \quad (3.22)$$

### 3.3.2 Freie Porendiffusion

Ein weiterer maßgeblich beteiligter Transportmechanismus in porösen Systemen ist die *freie Porendiffusion*. Sie resultiert aus den Kollisionen der Moleküle untereinander, wenn der Porendurchmesser größer als die mittlere freie Weglänge ist ( $d_{\text{Pore}} > 10\lambda_F$ ). Wegen der geringeren Anzahl der Stöße an die Porenwand bewegen sich die betrachteten Spezies relativ zueinander. Der charakteristische Parameter der freien Porendiffusion ist der *binäre Diffusionskoeffizient* und kann durch die Gleichung der CHAPMAN-ENSKOG-Theorie berechnet werden [107]:

$$D_{12} = 0,18583 \frac{\sqrt{T^3 \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}}{P \sigma_{12}^2 \Omega_{D,12}}, \quad (3.23)$$

wobei der binäre Diffusionskoeffizient in  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ , der totale Druck in atm, die Temperatur in Grad Kelvin, der Kollisionsdurchmesser  $\sigma_{12}$  in nm, die Molmassen  $M_1$  und  $M_2$  in  $\text{g mol}^{-1}$  angegeben werden. Die dimensionslose Funktion  $\Omega_{D,12}$  ist abhängig von der Temperatur und dem intermolekularen Potentialfeld für ein Molekül der Spezies 1 und der anderen Spezies 2. Dieses Feld kann für nicht polare Moleküle über das 12-6-LENNARD-JONES-Potential bestimmt werden mit

$$\phi_{12} = 4\epsilon_{12} \left[ \left( \frac{\sigma_{12}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{12}}{r} \right)^6 \right], \quad (3.24)$$

wobei  $\phi_{12}$  die Potentialenergie und  $\sigma_{12}$  die Distanz zwischen Molekül 1 und Molekül 2 darstellt, wenn das Potential den Wert Null erreicht. Das Potentialminimum wird über  $\epsilon_{12}$  wiedergegeben. Dennoch können für nichtpolare und nicht-interagierende Moleküle die LENNARD-JONES-Parameter der beiden Spezies der beiden Zusammenhänge verwendet werden:

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2}; \quad \epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_{11}\epsilon_{22}}. \quad (3.25)$$

Der Wertebereich der dimensionslosen Funktion  $\Omega_{D,12}$  beschränkt sich von 0,5 bis zu 2,7 für hohe Temperaturen. Werden starre kugelförmige Moleküle angenommen, so gilt  $\Omega_{D,12} = 1$ . Diese Funktion kann mittels folgender Gleichung unter der Verwendung der angegebenen Konstanten in Tabelle 3.2 berechnet werden:

$$\Omega_{D,12} = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)} \quad \text{mit} \quad T^* = \frac{kT}{\epsilon_{12}}. \quad (3.26)$$

Tabelle 3.2: Konstanten der Funktion  $\Omega_{D,12}$ .

A = 1,06036	B = 0,15610	C = 0,19300	D = 0,47635
E = 1,03587	F = 1,52996	G = 1,76474	H = 3,89411

### 3.3.3 Interkristalline Diffusion

Die *interkristalline Diffusion*, die auch als aktivierte Spaltdiffusion bezeichnet wird, findet ausschließlich in den Mikroporen statt. Sie dominiert, wenn die Abmessungen der Poren denen der Adsorptivmoleküle entsprechen. Für geringe Konzentrationen kann eine Abschätzung der interkristallinen Diffusion mit Hilfe des Modells von HILL, RUTHVEN und DOETSCH [108] herangezogen werden:

$$D = D^* \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad \text{mit} \quad D^* = \frac{a}{\sqrt{2}} \left(\frac{E_A}{M}\right)^{1/2}, \quad (3.27)$$

wobei  $E_A$  die Diffusionsaktivierungsenergie  $E_A$  und  $a$  die Porenlänge darstellt.

## 3.4 Modellierung der Adsorption im Festbett

### 3.4.1 Festbettprofile und Durchbruchskurven

Zunächst wird ein Festbett betrachtet, das mit Adsorbens gefüllt ist und frei von jeglichem Adsorbat ist. Strömt ein Gasgemisch konstanter Zusammensetzung durch das Festbett, resultiert ein zeitlich abhängiges Antwortverhalten. Der zeitlich aufgenommene Ausfluss des Festbetts wird auch als Durchbruchskurve bezeichnet. Eine allgemeine und breite Definition beinhaltet ein vorgesättigtes Festbett und eine veränderliche Eingangskonzentration des Fluidstroms. Soweit kann die Konzentration als Funktion abhängig von der Zeit und der axialen Position eines beliebigen Punktes des Festbetts angesehen werden. Der Durchbruch wandert über eine Front (Konzentrationsgradient) durch das Festbett. Im Prinzip bestimmt diese die Form der aufgenommenen Durchbruchskurve, die enorm wichtig für die Auslegung von industriellen Festbettadsorbern ist. Im Allgemeinen sind scharfe Konzentrationsfronten für eine effektive Trennung von großer Bedeutung. Um Durchbruchskurven zu modellieren, wird die Lösung der Massenbilanzen und Wärmebilanzen sowohl im Festbett als auch der dazugehörigen Adsorbenspartikel benötigt. Analytische Lösungen sind mit einigen wenigen Ausnahmen verfügbar, z.B. das ROSEN-Modell, die eine Einkomponentenadsorption mit linearer HENRY-Isotherme beschreibt [109]. Das Profil der Durchbruchskurve wird durch zwei charakteristische Eigenschaften bestimmt: Zum einen der Typ der Adsorptionsisotherme. Zum anderen der kontrollierte Transport durch Diffusion in den Partikeln und damit auch im Festbett. Alle Faktoren können ein Aufsteilen oder ein Abflachen der Konzentrationsfront bewirken. Dieser Effekt erscheint in axialer Richtung zum Festbett.

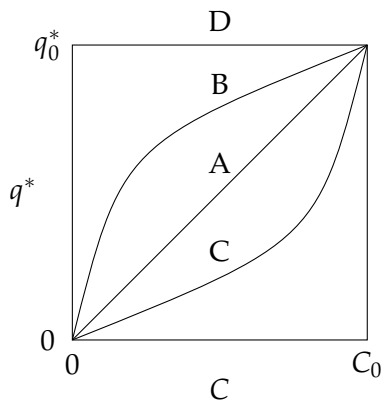
Um einen besseren Einblick zu erhalten, wird ein einfaches Beispiel verdeutlicht: Ein Fluidstrom mit konstanter Zusammensetzung durchströmt einen regenerierten Festbettadsorber. Es bildet sich eine Konzentrationsfront im Festbett aus, die von den gesättigten Partikeln zu den anderen Partikeln wandert (frei von Adsorbat). Der resultierende Konzentrationsverlauf am Festbett-Ausgang der austretenden Gasmischung kann als Stufenfunktion oder auch als HEAVISIDE-Funktion  $H(t)$  beschrieben werden. Es ist bekannt, dass Durchbruchkurven den zeitlichen Verlauf der Konzentration des Festbett-Ausgangs stufenartig darstellen. Die Funktion kann dann mit der relativen Konzentration durch folgende Gleichung formuliert werden:

$$\frac{C}{C_0} = H(t - t_{st}), \quad (3.28)$$

wobei  $t_{st}$  die stöchiometrische Durchbruchzeit ist. Sie ist definiert als der Quotient aus der Festbettlänge  $L$  und der Fluidgeschwindigkeit  $u$  mit  $t_{st} = L/u$ . Durch das Setzen von  $t = 0$  oder  $t \leq t_{st}$  wird der Wert Null erhalten. Andererseits ist sie für  $t \geq t_{st}$  gleich Eins. Die Adsorptionsisotherme sei  $q^* = q^*(C)$  und ist klassifiziert in vier Typen, welche in Abbildung 3.1 veranschaulicht sind. Hier repräsentiert  $K_d$  den Verteilungsfaktor, der oft in Adsorptionsstudien auftritt und definiert ist, als:

$$K_d = \frac{X(1 - Y)}{Y(1 - X)} \quad (3.29)$$

Zum Beispiel ist die Kurve der LANGMUIR-Isotherme charakterisiert durch  $K_d = 1 + bC_0$ , wobei  $b$  der Affinitätskoeffizient und  $C_0$  die Eingangskonzentration darstellt.



- **A Lineare Adsorptionsisotherme:**  
 $K_d = 1$  und  $\partial^2 q^* / \partial C^2 = 0$
- **B Begünstigte Adsorptionsisotherme:**  
 $K_d > 1$  und  $\partial^2 q^* / \partial C^2 < 0$
- **C Nicht begünstigte Adsorptionsisotherme:**  
 $K_d < 1$  und  $\partial^2 q^* / \partial C^2 > 0$
- **D Irreversible Adsorptionsisotherme:**  
 $K_d \rightarrow \infty$

Abbildung 3.1: Profile von Adsorptionsisothermen.

### 3.4.2 Gleichgewichtsmodell

Für konstante Fluidgeschwindigkeiten im Festbett leitete DEVAILLANT [110] eine Beziehung der Konzentration und der Frontgeschwindigkeit her. Er nahm ideale Voraussetzungen in Form einer *Pfropfenströmung* an. Damit tritt keine *radiale Dispersion* im

Rohr auf. Eine weitere Bedingung war die isotherme Prozessführung unter der Betrachtung des *Gleichgewichtsmodells*. Dieses Modell beschreibt ohne Adsorptionsraten die Adsorption als einen sofortigen Prozess zwischen dem Fluidstrom und der adsorbierten Phase. Unter diesen Voraussetzungen bildet die Massenbilanz eine simple Näherung des Adsorbenten im Festbett mit:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (3.30)$$

und  $q$  ist gegeben durch die Adsorptionsisotherme

$$q = q^*(C), \quad (3.31)$$

wobei  $\partial q^*/\partial C$  die Steigung der Adsorptionsisotherme ist, und  $u_c$  die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Konzentrationsfront. In dem Fall einer begünstigten Adsorptionsisotherme wandert die Front schneller durch das Festbett als es bei einer nicht begünstigten Adsorptionsisotherme der Fall wäre. Diese Front verschärft sich dadurch selbst, sodass sie sich verdichtet und in Form einer Stoßwelle durch das Festbett wandert. Andererseits bekommt die Konzentrationsfront für eine nicht begünstigte Typ III-Adsorptionsisotherme einen mehr zunehmenden dispersiven Charakter. Lineare Adsorptionsisotherme bewirken weder Verdichtung noch eine Dispersion der Konzentrationsfront, da das Differential  $\partial q^*/\partial C$  konstant ist. Durch Einsetzen in die Gleichung 3.30

$$\frac{\partial q^*}{\partial t} = \left( \frac{\partial q^*}{\partial C} \right) \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)$$

kann das Gleichgewichtsmodell für die Einkomponentenadsorption erhalten werden:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{u}{1 + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \left( \frac{dq^*}{dC} \right)} \frac{\partial C}{\partial z} = 0. \quad (3.32)$$

Umstellen ergibt die Geschwindigkeit der Konzentrationsfront

$$u_c = \left( \frac{\partial z}{\partial t} \right)_C = \frac{u}{1 + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \left( \frac{dq^*}{dC} \right)}. \quad (3.33)$$

Vorteilhaft sind große Pellets vom Adsorbens, um den Druckverlust in Festbettschüttungen zu minimieren. Gleichgewichtsmodelle erfüllen nur selten die exakte Wiedergabe des Durchbruchs. Massentransportkoeffizienten berücksichtigen die Form der pelletierten Adsorbentien in *Nicht-Gleichgewichtsmodellen* und besitzen z.B. für eine lineare Adsorptionsisotherme eine analytische Lösung. Im Falle von nichtlinearen Adsorptionsisothermen sind numerische Lösungen erforderlich. Der Massentransportwiderstand innerhalb eines Pellets kann über zwei Ansätze erhalten werden. Der erste Ansatz beschreibt die Diffusion in einem Pellet als eine homogene Phase, in dem die Diffusion zeitlich konstant verläuft. Informationen über interkristalline Diffusionskoeffizienten in Adsorbenspartikeln sind selten vorhanden, so wird meistens mit dem

effektiven Diffusionskoeffizient  $D_e$  gearbeitet. Die analytische Lösung von ROSEN und die *LDF-Approximation* stellen solche Modelle dar. Der zweite Ansatz beruht auf einer Diffusion, basierend auf einem chemischem und kinetischem Modell, das erstmals von THOMAS vorgeschlagen wurde [111]. Diese Näherung ist für viele unterschiedliche Konstanten der Adsorptionsrate zweiter Ordnung einsetzbar.

Um die adsorbierte Spezies des Adsorbenten im Festbett zu entfernen, muss die Schüttung aktiviert werden. Industrielle Anwendungen nutzen die Desorption für die Regeneration. Diese kann durch Spülen mit einem heißen Gas oder Dampf (TWA) oder durch Erniedrigung des Drucks (DWA und VWA) erfolgen. Alle drei Prozesse erfüllen denselben Zweck, indem sie das Gleichgewicht auf der Adsorptionsisobaren und Adsorptionsisotherme verschieben. Meistens wird als Spülgas für die Desorption eine Fraktion des Produktstroms genutzt. Das kann eine schlecht adsorbierende Komponente sein oder diese wird stark erhitzt. Der Desorptionsschritt ist in großem Maße entscheidend für die Kosten eines auf Adsorption basierendem Trennprozess.

### 3.4.3 Rosen-Modell

ROSEN entwickelte ein Modell zur Beschreibung von Durchbruchkurven im Festbettadsorber und beschrieb die Adsorptionsrate im sphärischem Pellet durch die Kombination einer externen Filmdiffusion und internen Porendiffusion [109]. Dabei nahm er folgende Vereinfachungen an: Pfropfenströmung ohne axiale Dispersion, isothermer Prozess, lineare Adsorptionsisotherme, konstante Fluidgeschwindigkeit und einen konstanten effektiven Diffusionskoeffizient. Das Festbett ist am Startpunkt frei von jeglichem Adsorbat. Die Massenbilanz im Festbett kann über die Gleichung definiert werden:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0, \quad (3.34)$$

wobei  $\bar{q}$  die durchschnittliche volumenbasierte Adsorbatkonzentration darstellt:

$$\bar{q} = \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} K_H C^p r^2 dr \quad (3.35)$$

mit der Gasphasenkonzentration  $C^p$  innerhalb der Pore. Im Pellet wird die lineare Adsorptionsisotherme mit  $q = K_H C^p$  und die Konzentration durch die Diffusionsgleichung beschrieben

$$\frac{\partial C^p}{\partial t} = D_e \left( \frac{\partial^2 C^p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C^p}{\partial r} \right). \quad (3.36)$$

Durch die Kopplung der beiden DGL 3.34 und 3.36 wird die Massentransportrate durch den Film erhalten als

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{3k}{R_p} \left( C - C_{r=R_p}^p \right). \quad (3.37)$$

Die Anfangs- und Randbedingungen sind:

$$\begin{aligned} C^p &= 0 \text{ bei } t = 0, 0 \leq r \leq R_p, z > 0 \\ C &= C_0 H(t) \text{ mit } z = 0, t > 0. \end{aligned} \quad (3.38)$$

Somit lautet die exakte Lösung:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \exp[-\eta H_1^*(\lambda, v)] \sin \left[ 2\lambda^2 \tau / 15 - \eta H_2^*(\lambda, v) \right] \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (3.39)$$

$$\eta = \frac{15D_e}{R_p^2} \left( \frac{K_H L}{u} \right) \left( \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \right)$$

$$\tau = \frac{15D_e}{R_p^2} \left( t - \frac{L}{u} \right)$$

$$H_1^*(\lambda, v) = \frac{H_1 + v(H_1^2 + H_2^2)}{(1 + vH_1)^2 + (vH_2)^2}$$

$$H_2^*(\lambda, v) = \frac{H_2}{(1 + vH_1)^2 + (vH_2)^2}$$

$$v = \frac{D_e K}{k R_p}$$

$$H_1 = \frac{\lambda [\sinh(2\lambda) + \sin(2\lambda)]}{[\cosh(2\lambda) - \cosh(2\lambda)]} - 1$$

$$H_2 = \frac{\lambda [\sinh(2\lambda) - \sin(2\lambda)]}{[\cosh(2\lambda) - \cosh(2\lambda)]}.$$

#### 3.4.4 LDF-Approximation

Der Effekt der Porendiffusion ist für die Modellierung von Festbettadsorbern entscheidend. Außerdem hängt der Massentransportkoeffizient von der inneren Oberfläche der Adsorbenspartikel ab. Im Kapitel 3 wurde der Transport des Fluidstroms zwischen den Adsorbenspartikeln verdeutlicht. Es existieren drei Arten der Diffusion, welche für den Transportprozess im Festbett verantwortlich sind: Der erste ist die Diffusion zwischen den Partikeln und hängt von der äußeren Oberfläche (Makroporen) ab. Die zweite ist die KNUDSEN-Diffusion, die die Diffusion in den kleinen geformten Kanälen der Adsorbentien (Makro- und Mesoporen) beschreibt. Der dritte Transportweg ist die interkristalline Diffusion in den Mikroporen und damit auch der langsamste Transportprozess und gilt als limitierender Faktor im Gastransport innerhalb der Pore.

In den meisten Modellen von Festbettadsorbern wird die Ausbildung eines Transportwiderstands einer Grenzschicht (Film) vernachlässigt. Qualitativ lässt sich es sich wie folgt zusammenfassen, dass eine höhere Porendiffusion sich in einem schärferen Übergang äußert. Infolgedessen ergibt sich dadurch eine bessere Trennung. Um eine präzise und quantitative Vorhersage machen zu können, müssen die kompletten Massen- und Wärmebilanzgleichungen gelöst werden. Die Lösung ist kompliziert, da die Massenbilanz der Partikel, des Festbetts und des Fluidstroms berücksichtigt werden müssen. Eine Vereinfachung kann durch Elimination der Massenbilanz der



Partikel erfolgen. Soweit resultiert ein einfacher Ausdruck, der die komplette Aufnahme rate in einem Partikel zu dem Fluidstrom relativiert mit:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = f(q^*) = \frac{15D_e}{R_p^2} (q^* - \bar{q}), \quad (3.40)$$

wobei  $\bar{q}$  die durchschnittliche adsorbierte Menge im Partikel entspricht,  $q^*$  ist die adsorbierte Menge im Gleichgewicht zu der Fluidstromkonzentration  $C$ . Mittlerweile existieren unterschiedliche nützliche Näherungen: Die lineare Triebkraft oder LDF (*Linear Driving Force*), Non-Linear Driving Force, und ein parabolisches Konzentrationsprofil innerhalb des Partikels.

Das LDF-Modell wurde zuerst von GLUECKAUF und COATES vorgeschlagen [112, 113]. Dieses betrachtet die Adsorptionsrate des Adsorbenspartikels an einer gewissen Position im Festbett. Typische Werte von  $D_e/R_p^2$  wurden in der Größenordnung für Aktivkohlen zu  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$  und für Zeolith-Kristalle  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  gefunden [114]. Die Anwendung des LDF-Modells in der Anfangsperiode der Adsorption in einem Festbett ist ungültig, gerade für Zeolithe, da der Verteilungsfaktor  $K_d$  der Adsorptionsisotherme größer Eins ist. Beispielsweise empfiehlt es sich für stark adsorbierte Spezies, die durch die LANGMUIR-Gleichung beschrieben werden können, anstelle der LDF-Gleichung eine NLF-Näherung von VERMEULEN zu verwenden.

### 3.4.5 Mehrkomponentenadsorption im Festbett

Normalerweise beinhalten Produktströme in Festbettadsorbern mehr als eine zu adsorbierende Spezies. Die Komponenten wandern mit jeweils unterschiedlichen Geschwindigkeiten zueinander durch das Festbett. Diese Konzentrationsfronten oder Übergänge sind Massentransferzonen und manchmal Wellenfronten, die mathematisch sehr genau beschrieben werden können. HELFFERICH entwickelte, eine nach ihm später benannte *H-Funktion*, das Gleichgewichtsmodell für Mehrkomponentenmischungen [115]. Die beobachtbaren Fronten werden auch kohärent genannt, wenn sie für jede Komponente mit derselben Zusammensetzung durch das Festbett wandert. Folgende Beziehung ist dazu gültig:

$$u_{Ci} = u_{Cj} \quad \text{für alle } i \text{ und } j. \quad (3.41)$$

Diese Fronten können graduell oder als Diskontinuität auftreten, abhängig von Typ ihrer Adsorptionsisotherme. Wird eine Mischung aus  $n$ -Komponenten betrachtet, so sind deren Konzentrationsfronten durch  $n$  Plateauzonen getrennt. Dabei dürfen sich die Fronten auch überlappen, die durch dispersive Kräfte, beispielsweise axiale Dispersion und Massentransportwiderstände, verursacht werden. Das resultierende Profil zeigt eine weiche und glatte Durchbruchskurve. Die Massenbilanz für ein System von  $n$ -Komponenten, mit der Spezies  $i$  ist:

$$\frac{\partial C_i}{\partial z} + \frac{\partial C_i}{\partial \bar{t}} + v \frac{\partial q_i^*}{\partial \bar{t}} = 0 \quad (3.42)$$

$$q_i^* = f_i(C_1, C_2, \dots, C_m) \quad (3.43)$$

mit den Parametern

$$\bar{z} = z/L$$

$$\bar{t} = ut/L$$

$$v = (1 - \epsilon) / \epsilon$$

$$i = 1, 2, \dots, m.$$

Der Gasstrom enthält zwei Adsorptive, die über eine Übergangszone getrennt sind. Dies ist ein weit bekanntes Phänomen, der auch als *Roll-Up* oder *Roll-Over* in Durchbruchkurven bekannt ist [116]. Die Konzentration, der schwach adsorbierenden Komponente, übersteigt die Eingangskonzentration. Somit wird in dem Festbett das gebundene Adsorbat mit einem stärker bindenden Adsorptiv ausgetauscht. Auch können verschiedene Diffusivitäten in den Poren für diesen Effekt verantwortlich gemacht werden. Unter der Vereinfachung mit idealen Bedingungen können die Durchbruchkurven für mehrere Komponenten mathematisch formuliert werden. Berechnungen zu der Adsorption / Desorption von Mehrkomponenten sind höchst komplex. Es existieren nur selten analytische Lösungen für die gewünschten Massenbilanzen. Daher müssen die Bilanz-Gleichungen numerisch mit Hilfe moderner Computer gelöst werden.

Unter der Annahme von idealen Bedingungen: Isotherm, konstante Fluidgeschwindigkeit, lokales Gleichgewicht der Temperatur und Konzentration zwischen dem Adsorbens und der Gasphase, keine axiale Dispersion, dann gilt für die Massenbilanz der Spezies  $i$

$$\frac{\partial C_i}{\partial \bar{z}} + \frac{\partial C_i}{\partial \bar{t}} + v \sum_{j=1}^m \frac{\partial f_i}{\partial C_j} \frac{\partial C_j}{\partial \bar{t}} = 0 \quad (3.44)$$

mit der Ableitung der Mehrkomponentenadsorptionsisotherme

$$\frac{\partial q_i^*}{\partial \bar{t}} = \frac{\partial f_i}{\partial C_1} \frac{\partial C_1}{\partial \bar{t}} + \frac{\partial f_i}{\partial C_2} \frac{\partial C_2}{\partial \bar{t}} + \dots + \frac{\partial f_i}{\partial C_m} \frac{\partial C_m}{\partial \bar{t}}. \quad (3.45)$$

### 3.5 Annahmen zur Modellbildung

In der Adsorptionstechnik existiert eine Vielzahl von Bauformen von Adsorbern. Der einfachste Aufbau ist der Festbettadsorber, der in liegender oder stehender Bauform vorliegen kann. Die Adsorber-Schüttung liegt auf einem Stützboden und erfährt während der Adsorption keine Lageänderung. Je nach Variante wird das zu trennende Gasmisch von oben oder von unten in die Schüttung eingeleitet. Adsorber besitzen eine endliche Kapazität. Daher ist das Verhalten der Adsorption im Festbett gleich dem eines instationären Betriebs eines Absatzreaktors. Die Massenbilanz des Adsorbers entspricht somit der eines instationären Strömungsreaktors. Die zeitliche Änderung  $\partial C_i / \partial t$  der Komponente  $i$  am Ausgang des Reaktors setzt sich aus drei Termen zusammen: Der durch die Schüttung strömenden Stoffmenge  $\partial(uC_i) / \partial z$ , der

durch Diffusion transportierten Menge  $-D_{ax}\partial^2 C_i/\partial z^2$  sowie der adsorbierten Stoffmenge  $\partial q/\partial t$ . Die Strömungsgeschwindigkeit  $u$  entspricht der effektiven Strömungsgeschwindigkeit des Fluids nach der Beziehung von DUPUIT. Mit der Porosität  $\epsilon$  im Festbett und der Leerrohrgeschwindigkeit  $u_0$  ergibt sich  $u = u_0/\epsilon$ . Die Massenbilanz im Bulkstrom für die gasförmige Komponente  $i$  lautet [117]:

$$-D_{ax}\frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{\partial u C_i}{\partial z} + \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{1-\epsilon}{\epsilon}\frac{\partial q_i}{\partial t} = 0. \quad (3.46)$$

Die Massenbilanz innerhalb eines sphärischen Pellets wird beschrieben durch:

$$D_e \left( \frac{\partial^2 C^p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C^p}{\partial r} \right) = \frac{\partial q}{\partial t}. \quad (3.47)$$

Der Faktor Zwei in  $2/r$  kann für zylindrische Pellets durch Eins und für scheibenartige Pellets durch Null ersetzt werden. Diese Gleichung kann für Adsorbentien mit einheitlicher Porenstruktur, wie Aktivkohle, Aluminiumoxid, Kieselsäuregele und Kohlenstoffmolekularsiebe, aber nicht bei Zeolithen angewendet werden. Für ein bidisperses und nicht einheitliches Porensystem werden im Allgemeinen einzelne *effektive Diffusionskoeffizienten*  $D_e$  verwendet. In Anbetracht der Zeolithe bestehen die Pellets aus kleinen Kristallen, die durch einen makroporösen Binder zusammengehalten werden. Somit werden zwei Gleichungen der Massenbilanzen benötigt, eine für die mikroporösen Kristalle und eine für den makroporösen Binder.

Im Bereich der laminaren Strömung besitzt das Packungsmaterial im Rohr einen Einfluss auf die axiale Dispersion. Die axiale PECLET-Zahl ist durch die Beziehung definiert:

$$Pe_{ax} = \frac{u d_p}{\epsilon D_{ax}}. \quad (3.48)$$

Im Bereich hoher REYNOLDS-Zahlen  $Re_p = u_0 d_p \rho / \eta$  strebt die axiale PECLET-Zahl den Wert von Zwei an. Hingegen kann die axiale PECLET-Zahl auch durch empirische Befunde für gasförmige Fluide abgeschätzt werden [118]:

$$\frac{1}{Pe_{ax}} = \frac{0,1}{Re_p Sc} + \frac{0,5}{1 + \frac{3,8}{Re_p Sc}}, \quad (3.49)$$

mit der SCHMIDT-Zahl  $Sc = \eta / (\rho_F D_m)$ . In den meisten Fällen wird für die Modellierung der Durchbruchkurven die axiale Dispersion vernachlässigt, wenn folgende Gleichung erfüllt ist

$$\frac{d_p r}{u_0 C_0} \leq Pe_{ax}. \quad (3.50)$$

In der verwendeten Versuchsanordnung konnten für die Adsorbentien HKUST-1 und MIL-53 (Al) mit den Flüssen  $\dot{V} = 10 - 20 \text{ ml min}^{-1}$  der Kennzahlenbereich berechnet werden:

$$0,02 < Re_p < 0,05$$

$$0,84 < Sc < 1,08$$

$$0,05 < Pe_{ax} < 0,15.$$

Die Gleichung 3.50 ist erfüllt und die axiale Dispersion kann in dem verwendeten Versuchsaufbau für die Modellierung der Durchbruchkurven vernachlässigt werden. Weiterhin kann der Strömungsterm  $\partial u C / \partial z$  nach der *Produktregel* zerlegt werden. Es ergibt sich dann die Massenbilanz:

$$C_i \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial u C_i}{\partial z} + \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0. \quad (3.51)$$

Sind die zu adsorbierenden Komponenten im Gasstrom in kleinen Konzentrationen vorhanden, so ist die Abnahme des Volumenstroms gering. Daraus ergibt sich eine nahezu konstante Fluidgeschwindigkeit  $u$ . Der Term  $C_i \partial u / \partial z$  geht gegen Null und kann daher vernachlässigt werden. Dies betrifft nur Gasgemische, in denen ein großer Anteil an inertem Trägergas vorhanden ist. In Gasgemischen ohne Trägergaskomponente muss bei kompletter Adsorption aller beteiligten Spezies die Fluidgeschwindigkeit im Festbett als nicht konstant angenommen werden. Diese im Festbett vorhandene Geschwindigkeitsvarianz kann durch die Massenbilanz beschrieben werden:

$$\epsilon C_t \frac{\partial u}{\partial z} = - (1 - \epsilon) \frac{\partial q^*}{\partial t}. \quad (3.52)$$

Adsorption ist immer ein exothermer Prozess, der Wärme durch die Interaktion des Adsorbenten mit dem Gas erzeugt. Im adiabatisch betriebenen Festbett darf die Wärmebilanz des Prozesses nicht vernachlässigt werden und kann durch die Gleichung beschrieben werden [119]:

$$k_e \left( \frac{\partial^2 T_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T_p}{\partial r} \right) = \rho_s C_{ps} \frac{\partial T_p}{\partial t} + H \frac{\partial q}{\partial t}, \quad (3.53)$$

wobei  $k_e$  die effektive Wärmeleitfähigkeit und  $C_{ps}$  die Wärmekapazität des festen Pellets sind. Bei Adsorptionsprozessen werden Energien im Bereich von 20 – 400 kJ mol<sup>-1</sup> an Wärme frei, die zu einer Temperaturerhöhung in der Schüttung führen. Die Temperaturänderung hängt direkt von der Konzentration der beteiligten Spezies ab. Neben der Adsorptionseenthalpie  $\Delta_{Ads} \cdot H$  setzt sich die DGL (s. Gleichung 3.53) zur Beschreibung der Temperaturänderung aus weiteren Termen zusammen. Der Wärmetransport erfolgt über Konvektion und Wärmeleitung der fluiden Phase. Durch die geringen Adsorptionseenthalpien und die geringen Konzentrationen der hier betrachteten Adsorptive (Raumdruck ca. 100 kPa) sind die adsorbierten Mengen pro Zeiteinheit gering. Daraus resultieren geringe Wärmeabgaben an die Schüttung, die zu keiner nennenswerten Temperaturerhöhung im Festbett führen. Daher wird hier in

der vorliegenden Arbeit auf eine Berücksichtigung der Energiebilanz verzichtet und die Modellierung als isotherm durchgeführt.

Für die Simulationen sind noch wichtige Parameter wie Korngrößen und Porositäten erforderlich. Die Länge des gepackten Festbetts wurde aus der Masse an Adsorbens und der Schüttdichte  $\rho$  des jeweiligen Materials bestimmt. Die Dichte der Festkörper  $\rho_p$  wurde anhand der publizierten Kristallstrukturdaten (Abmessungen der Elementarzelle) verwendet. Bei dem Kohlenstoffmolekularsieb wurden die Maße und das Gewicht eines Pellets (Zylinder) bestimmt. Die *Porositäten* (Hohlraumanteil) wurden über den Zusammenhang  $\epsilon = 1 - \rho/\rho_p$  und die *Tortuositäten* nach dem *Grain-Modell* für bidisperse Poren von Dogu et al. mit

$$\tau = \frac{\epsilon}{1 - \pi \left[ (1 - \epsilon) \frac{3}{4\pi} \right]^{2/3}} \quad (3.54)$$

abgeschätzt [120]. Die Tortuosität gibt die Gewundenheit eines porösen Systems wieder. Werden alle Poren als lange zylindrische Kapillare betrachtet, so ist deren Länge meist größer als die Dicke des porösen Mediums. Daher definiert sich die Tortuosität über  $\tau = L/L_c \geq 1$ . Effektive Diffusionskoeffizienten stehen in Relation mit

$$D_e = \frac{\epsilon}{\tau} D. \quad (3.55)$$

Alle anderen Parameter sowie die durchschnittliche Korngröße sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Tabelle 3.3: Verwendete Parameter der eingesetzten Adsorbentien zur Durchführung der Simulation von Durchbruchkurven.

Adsorbens	HKUST-1	MIL-53 (Al)	CMS3A	Li-LSX
$d_p / \text{cm}$	0,043	0,03	0,16	0,043
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	0,38	0,32	0,58	0,54
$\rho_p / \text{g cm}^{-3}$	0,87	0,96	0,97	1,18
$\epsilon$	0,56	0,67	0,4	0,54
$\tau$	1,86	1,59	2 [37]	1,93

Die Simulationen zur Modellierung der Durchbruchkurven wurden auf einem x86 basierendem BSD-System durchgeführt. Die Lösung der partiellen DGL wurde mittels der FV-Theorie (s. Anhang) in einem selbst geschriebenen C-Programm berechnet. Die Implementierung erfolgte unter Zuhilfenahme von gcc und glibc. Anhand der frei wählbaren Anzahl der Gitterpunkte erfolgte eine automatische Anpassung der Schrittweiten an die gegebenen Randbedingungen. Alle dreidimensionalen Visualisierungen der allgemeinen Lösung der partiellen DGL wurden mit Hilfe von Octave erstellt.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Präparation der Adsorbentien

#### HKUST-1:

[Cu<sub>2</sub>(BTC)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] wurde in Anlehnung an die Vorschrift einer bereits optimierten Synthese von ROWSELL et al. synthetisiert [121]. In einer Polypropylenflasche wurden 10 g (43 mmol) Kupfernitratt-trihydrat (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, +99,5 % MERCK) mit 125 ml einer Mischung (1:1:1) von DMF (≥ 99 %, MERCK), Ethanol (≥ 99,9 %, MERCK) und deionisiertem Wasser vollständig gelöst. In einer anderen Lösung derselben 125 ml DMF-Ethanol-Wasser-Mischung wurden 5 g Trimesinsäure H<sub>3</sub>BTC (24 mmol, 98 %, ALFA AESAR) vollständig gelöst. Beide Lösungen wurden in einer Polypropylenflasche vereint und in einen Ofen überführt. Die Kristallisation erfolgte statisch bei 358 K über einem Zeitraum von 18 h.

Es bildete sich ein Feststoff in türkiser Farbe, der abfiltriert und mit ca. 300 ml Methanol gewaschen wurde. Die Aktivierung des Materials erfolgte in einem Soxhletextraktor, der mit Methanol alle nicht umgesetzten Edukte wie Kupfernitrat und Trimesinsäure entfernte. Die Extraktionsdauer betrug mit Methanol 1 d. Schließlich wurde das resultierende blaue Material für mindestens 12 h bei 383 K getrocknet. Es wurde ein blaues kristallines Pulver erhalten, das sich bei der Pulver-Röntgendiffraktometrie als reines HKUST-1 herausstellte.

#### MIL-53 (Al):

[Al(OH)(BDC)] wurde nach einer Synthesevorschrift eines Patents der BASF hergestellt [122]. In einem Dreihalskolben, ausgestattet mit einem mechanischem Rührwerk aus Teflon und einem Rückflusskühler, wurde eine Suspension aus 46,65 g (70 mmol) Aluminiumsulfat-octadecahydrat (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O, ≥ 98,0 %, RIEDEL-DE HAËN) und 54,82 g Terephthalsäure H<sub>2</sub>BDC (330 mmol, ≥ 98,0 %, MERCK) in 250 ml DMF (≥ 99 %, MERCK) bei 403 K für 1 d unter starkem Rühren erhitzt.

Der weiße Feststoff wurde aufgeschlämmt, filtriert und mit geringen Mengen DMF gewaschen. Das Material wurde über einen Zeitraum von 2 d bei 383 K vorgetrocknet. Die Bildung der Phase MIL-53<sub>ht</sub> (Al) wurde durch anschließende Calcination bei 603 K im Luftstrom über die Dauer von 3 d erreicht. Nach dem Abkühlen wurde ein leicht braunes grobkörniges Pulver erhalten. Durch Pulver-Röntgendiffraktometrie konnte das erhaltene Material als MIL-53<sub>ht</sub> (Al) identifiziert werden.

#### Kohlenstoffmolekularsieb CMS3A:

Es wurde eine bereits pelletierte Probe von CMS3A der Fa. CARBOTeCH ohne weitere Behandlung oder Reinigung eingesetzt. Die zylindrischen Pellets haben einen Durchmesser von etwa 1,6 mm mit einer variablen Länge von durchschnittlich 5 mm.

**NaK-LSX:**

Der Zeolith NaK-LSX wurde durch eine modifizierte Methode von KÜHL [45] synthetisiert. Die erste Lösung wurde wie folgt hergestellt: 42 g Natriumhydroxid (1,050 mol,  $\geq 97\%$ , J. T. BAKER), 21,5 g Kaliumhydroxid (0,340 mol,  $\geq 85\%$ , J. T. BAKER), 15,1 g Aluminiumhydroxid (0,273 mol, ALDRICH) und 90,2 g deionisiertes Wasser wurden in einem Becherglas zusammengegeben. Die Mischung wurde gerührt und bis zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde die entstandene Lösung noch heiß durch Filtration in einer Glasfritte (D3) von dem verbliebenem Feststoff abgetrennt. Die zweite Lösung bestand aus 46 g ( $\text{Na}_2\text{O}$  7,5 – 8,5 %,  $\text{SiO}_2$  25,5 – 28,5 %, MERCK) einer Natriumsilicatlösung, die mit 71,8 g deionisiertem Wasser verdünnt wurde.

Nachdem sich die erste Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt hatte, wurden beide Lösungen in einer Polypropylenflasche vereint. Durch Schwenken der Flasche entstand ein weißes hochviskoses Gel<sup>13</sup>, welches noch für mindestens 5 min stark weiter geschüttelt wurde, um eine vollständige Homogenisierung zu erreichen. Danach wurde für die Inkubation die Flasche in den Ofen bei 343 K für eine Dauer von 3 h überführt. Für die Kristallisation wurde die Ofentemperatur auf 363 K erhöht und für 2 h lang konstant gehalten. Nach Abkühlung der Mischung auf Raumtemperatur wurde diese mit deionisiertem Wasser verdünnt und abfiltriert. Der weiße Feststoff wurde mit einer 0,01 M Natriumhydroxidlösung gewaschen und schließlich bei 383 K getrocknet.

**Li-LSX:**

Das ionenausgetauschte Material wurde durch eine konventionelle Methode erhalten. Das Ausgangsmaterial NaK-LSX besitzt noch Natrium- und Kaliumkationen, die durch andere Kationen mit einer Lösung ausgetauscht werden können. Der mit Lithium ausgetauschte Zeolith LSX wurde durch einen dreifachen Ionenaustausch mit einer 1 M Lithiumchloridlösung (Normapur, PROLABO VWR) bei 370 K erhalten [50]. Der pH-Wert wurde mit einer 0,01 M Lithiumhydroxidlösung auf den Wert Neun eingestellt. Es wurden für 1 g Zeolith 20 ml Lithiumchloridlösung verwendet. Nach jedem Austauschschritt wurde die überstehende Lösung abdekantiert und durch eine frische Lithiumchloridlösung ersetzt. Diese Prozedur wurde insgesamt dreimal wiederholt. Danach wurde der Zeolith durch Filtration von der restlichen Lösung abgetrennt und mit geringen Mengen deionisiertem Wasser gewaschen. Das resultierende Material wurde über Nacht bei 383 K getrocknet und für weitere Messungen im Vakuum aktiviert.

## 4.2 Charakterisierung der Adsorbentien

**Pulver-Röntgendiffraktometrie**

Pulver-Röntgendiffraktogramme wurden mit dem BRUKER SIEMENS D5005 Diffraktometer mit  $\text{Cu-K}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54 \text{ nm}$ ) gemessen, um die Phasenreinheit und

<sup>13</sup>Zusammensetzung des Gels:  $1,69 \text{ K}_2\text{O} : 5,91 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2,15 \text{ SiO}_2 : 123 \text{ H}_2\text{O}$

die Kristallinität der hergestellten Proben zu untersuchen. Die Röntgenröhre wurde mit einer Spannung von 40 kV betrieben. Die Proben wurden im Modus  $2\theta$  im Winkelbereich von 5 – 50 Grad aufgenommen. Die Aquisitionszeit für die verwendete Schrittweite von  $0,05^\circ$  betrug 15 s.

### Physisorption von Stickstoff

Stickstoff Adsorption / Desorptions-Messungen wurden bei einer Temperatur von 77 K mit einem QUANTACHROME AUTOSORB-1-Instrument durchgeführt. Das Adsorbens wurde zuvor bei einer Temperatur von 453 K über Nacht im Vakuum ( $P < 10^{-5}$  mbar) aktiviert. Aus den Daten der aufgenommenen Adsorptionsisothermen wurde die spezifische Oberfläche nach der Methode von BRUNAUER-EMMETT-TELLER (BET) im Bereich 0,01 bis 0,04 für  $P/P_0$  bestimmt. Durch eine lineare Anpassung von  $1/V[P_0/P - 1]$  gegen  $P/P_0$  konnten das adsorbierte Stickstoffvolumen der monomolekularen Belegung  $V_m$  und die Konstante  $C$  erhalten werden [123]. Die BET-Gleichung lautet:

$$\frac{1}{V \left[ \frac{P}{P_0} - 1 \right]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right). \quad (4.1)$$

Die Mikroporenvolumina und die externen spezifischen Oberflächen der charakterisierten Proben wurden durch die Methode der  $\alpha_s$ -plot-Auswertung der aufgenommenen Adsorptionsisothermen bestimmt [124]. Die Konstruktion der  $\alpha_s$ -Auftragung erlaubt einen direkten Vergleich zwischen den gemessenen Werten und einer nicht-porösen Referenz wie z.B.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [125]. Die normalisierte Beladung  $\alpha_s$  der Referenz ist definiert durch:

$$\alpha_s = V^* / V_{P/P_0=0,4}^* \quad (4.2)$$

Durch die Auftragung der adsorbierten Menge  $V$  gegen  $\alpha_s$  kann eine lineare Anpassung durchgeführt werden. Aus der Steigung der Geraden kann über die Multiplikation mit dem Quotienten  $S_{ext}^* / V_{P/P_0=0,4}^*$  die externe spezifische Oberfläche  $S_{ext}$  der Probe bestimmt werden. Aus dem Geradenabschnitt  $V$  kann die adsorbierte Stoffmenge in den Mikroporen ermittelt werden.

### Rasterelektronenmikroskopie

Die Morphologie der kristallinen Materialien wurde mit dem Rasterelektronenmikroskop JEOL JSM-6490LA bestimmt. Alle Proben wurden mit einer dünnen Schicht aus Gold bedampft (10 nm), um eine bessere elektrische Leitfähigkeit zu erhalten. Diese ist entscheidend, um eine elektrostatische Aufladung der Probe durch den Elektronenstrahl zu vermeiden. Als Elektronenquelle diente eine Wolframkathode, die mit einer angelegten Spannung von 25 kV betrieben wurde.

### Thermogravimetrie

Thermogravimetrische Messungen mit Differential-Thermo-Analyse (TG-DTA) wurden mit dem Instrument SETSYS 16/18 von SETARAM (Heizrate 5 K/min) im Luftstrom



gemessen. Dieses Verfahren wurde eingesetzt, um die thermische Stabilität und den Wassergehalt der hergestellten Materialien zu untersuchen. Zeolith LSX wurde zuvor für einen Zeitraum von 3 d über einer wasserhaltigen Ammoniumsulfatlösung in einem Exsikkator aufbewahrt. Eine Ausnahme bildeten hier die verwendeten MOFs, da einige dieser Materialien eine große Sensitivität für Wasser besaßen und zur Zersetzung neigten. Daher wurden diese unter trockenen Bedingungen aufbewahrt.

### Chemische Analyse

Die chemische Zusammensetzung der Zeolithproben an Kupfer, Aluminium, Silicium, Natrium und Kalium wurde mit einem Atomabsorptions-Spektrometer PERKIN ELMER AANALYST 300 analysiert. Die Proben wurden zu je 100 mg in 3 ml Flusssäure (20 Gew.-%) gelöst und mit deionisiertem Wasser auf 100 ml verdünnt. Aus diesen Lösungen wurde der Gehalt an Aluminium bestimmt. Für die Bestimmung der Silicium- und Natrium-Gehalte wurde die Lösung nochmals um einen Faktor 10 verdünnt. Um weitere Kontaminationen zu vermeiden, wurden nur Gefäße und Pipetten aus Polypropylen verwendet.

### IR-Spektroskopie

Die Messung der DRIFTS-Spektren (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*) wurde mit einem NEXUS-FT-IR-Spektrometer der Fa. NICOLET aufgenommen. In einer Hochtemperatur/Hochdruck-Kammer SPECTRA-TECH wurden in diffuser Reflexion von 750 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  die Spektren gemessen. Für jedes Spektrum wurden 500 Scans mit einer Auflösung von 0,964  $\text{cm}^{-1}$  durchgeführt. Die Schichtdicke der Proben betrug 5 mm. Die aufgenommene Remission  $R_\infty$  der erzeugten Spektren konnte unter der Verwendung der KUBELKA-MUNK-Gleichung in eine zur Absorptionskoeffizienten proportionalen Größe umgerechnet werden:

$$F(R_\infty) \equiv \frac{A}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}, \quad (4.3)$$

wobei hierin  $A$  die Absorptions- und  $S$  die Streukomponente darstellt. Als Referenzmaterial wurde Kaliumbromid verwendet, das zuvor bei einer Temperatur von 453 K aktiviert wurde.

## 4.3 Apparativer Teil

### 4.3.1 Anlage zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen

Die Adsorptionsisothermen der hergestellten Adsorbentien wurden durch eine statische und volumetrische Methode an den reinen Gasen Methan, Kohlendioxid und Stickstoff gemessen. Die Adsorbentien wurden in Pulverform im Vakuum, bei einem Druck kleiner  $10^{-5}$  mbar, bei 393 K über Nacht aktiviert. Zeolith Li-LSX wurde zur völligen Aktivierung bei 523 K ausgeheizt. Alle Messungen der Adsorptionsisother-

men wurden in einem thermostatischen System ausgeführt. Die Proben wurden bei den folgenden Adsorptionstemperaturen vermessen: 293, 303, 313, 323 und 333 K.

Zur Messung der adsorbierten Stoffmenge wurde wie folgt vorgegangen: Zunächst wurde das Ventil **H12** geschlossen und über Ventil **H11** ein wenig Gas in das Dosiervolumen eingelassen, bis der Einstelldruck erreicht wurde. Danach wurde Ventil **H11** geschlossen und Ventil **H12** rasch geöffnet, sodass das Gas in die Probenzelle strömen konnte. Nach Erreichen eines konstanten Drucks (Einstellung des Gleichgewichts) wurde das Ventil **H12** geschlossen und die Prozedur mit einem neuen und höheren Einstelldruck wiederholt. Die adsorbierten Stoffmengen wurden aus den Druckänderungen im System und der eingewogenen Probenmasse berechnet. Die benötigten Volumina der Dosiereinheit, Verbindungsstück und Probenzelle wurden vorher durch eine Kalibration ermittelt. Die Druckänderungen in der Probenzelle wurden durch einen Piezomembran-Messkopf des Typs CERAVAC CTR90 von OERLIKON LEYBOLD VACUUM gemessen. Über die allgemeine Gasgleichung  $PV = nRT$  war es möglich, das adsorbierte Gasvolumen durch folgende Gleichung zu bestimmen:

$$n_{Ad} = n_{I,p_b} + n_{II}^* + n_{III}^* + n_{Ad}^* - (n_I + n_{II} + n_{III}), \quad (4.4)$$

wobei  $n$  die molare Stoffmenge mit dem Index des Volumenabschnitts von Dosiereinheit, Verbindungsstück und Probenzelle von  $V_I$  bis  $V_{III}$  ist. Der Index \* bezeichnet den Druck im Gleichgewicht. Der Aufbau der Anlage ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

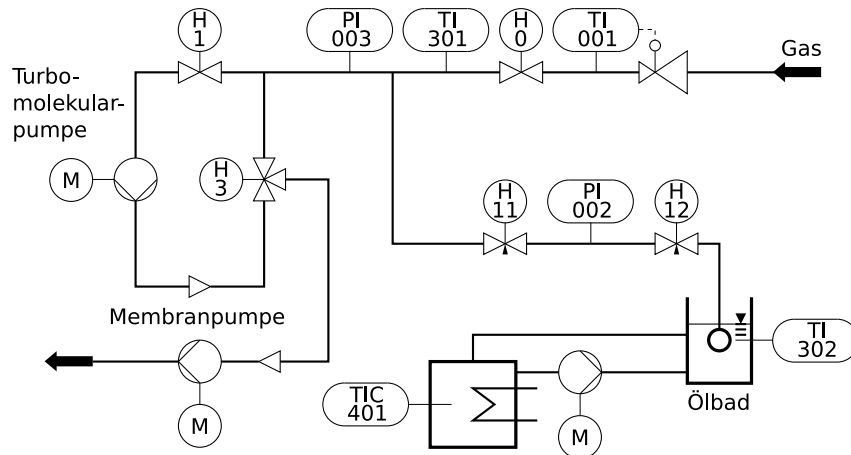


Abbildung 4.1: Anlage zur Bestimmung des Adsorptionsgleichgewichtes;  $V_I$  = Volumen der Adsorptionszelle,  $V_{II}$  = Volumen zwischen **H12** und Adsorptionszelle,  $V_{III}$  = Volumen zwischen den Ventilen **H12** und **H11**.

#### 4.3.2 Adsorption im Festbett

Für die Herstellung der pelletierten Adsorbentien wurden alle synthetisierten Materialien ohne Binder mit einem Druck von 21,7 MPa (Li-LSX 260,2 MPa) gepresst. Die Erzeugung der Presslinge erfolgte in einer Handpresse mit einem Stahlstempel (Durchmesser 2,4 cm). Der angewendete Druck wurde durch die externe Kraft

(9,81 kN und für Li-LSX 117,7 kN) und dem Durchmesser des Stempels berechnet. Die scheibenartigen Presslinge wurden in einem Achatmörser zerkleinert und mit einem Metallsieb TEST SIEVE von RETSCH mit unterschiedlichen Maschenweiten von 0,500 mm (Mesh-No. 35), 0,355 mm (Mesh-No. 45) und 0,25 mm (Mesh-No. 60) ausgesiebt. Für HKUST-1 und Zeolith Li-LSX wurde die Größenfraktion zwischen 0,500 und 0,355 mm und für MIL-53 (Al) die Größenfraktion zwischen 0,355 und 0,250 mm verwendet.

Die Durchbruchskurven wurden in einem Festbettreaktor mit einer on-line gaschromatographischen Analyse (HEWLETT PACKARD 6890 mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor WLD) des austretenden Gases aufgenommen. Die verwendeten Einstellungen für den Gaschromatographen können der Tabelle 4.1 entnommen werden. Die Steuerung des Systems, die Aufzeichnung und die Auswertung erfolgte über einen angeschlossenen Computer und die Software CHEMSTATION von AGILENT.

Tabelle 4.1: Verwendete Einstellungen des Gaschromatographs.

Probenvolumen	0,1 ml
Injektionszeit	0,1 min
Trägergas	Wasserstoff
Fluss	30,0 ml min <sup>-1</sup>
Druck (absolut)	310 kPa
Säule	SHINCARBON ST 100/120 Micropacked Column der Fa. RESTEK Länge 1,0 m; Innerer Durchmesser 1 mm
Detektor	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)
Detektortemperatur	523 K
Ofentemperatur	483 K

Um die Gasströme durch das Festbett einzustellen, wurden Massendurchflussregler des Typs EL-FLOW von BRONKHORST verwendet. Die Adsorptionssäule wurde mit dem pelletisierten Adsorbens zu einer dichten Packung befüllt. Der Festbettadsorber hatte eine Länge von 120 mm und einen Durchmesser von 16 mm. Der experimentelle Aufbau des Systems wird in Abbildung 4.2 veranschaulicht. Das Vorschalten einer Mischkammer erlaubte die Durchmischung der drei Gase zu einem homogenen gasförmigen Fluid. Die Gase Methan ( $\geq 99,5$  Vol.-%), Kohlendioxid ( $\geq 99,7$  Vol.-%), Stickstoff ( $\geq 99,999$  Vol.-%) und Wasserstoff ( $\geq 99,999$  Vol.-%) wurden von der Fa. AIR LIQUIDE bezogen. Die Adsorptionskapazität aller Komponenten wurde bestimmt, indem die zugehörigen Durchbruchskurven vollständig integriert wurden. Die Trennfaktoren wurden berechnet nach [126]:

$$\alpha_{ij} = \frac{X_i/X_j}{Y_i/Y_j}, \quad (4.5)$$

wobei  $X_i$  und  $Y_i$  die adsorbierte Phase und die Gasphase der Molenbrüche der Komponente  $i$  darstellen, während  $X_j$  und  $Y_j$  die adsorbierte Phase und die Gasphase der Molenbrüche der Komponente  $j$  sind. Die Messung wurde folgendermaßen durchgeführt: Die Aktivierung des Festbetts erfolgte durch Aufheizen bis zu einer Temperatur von 448 K unter gleichzeitiger Spülung mit Wasserstoff. Dieser wird von allen Permanentgasen unter Standardbedingungen am geringsten an Zeolithen und MOFs adsorbiert. Nachdem sich das Festbett auf Raumtemperatur heruntergekühlt hatte, konnte die Messung initialisiert werden.

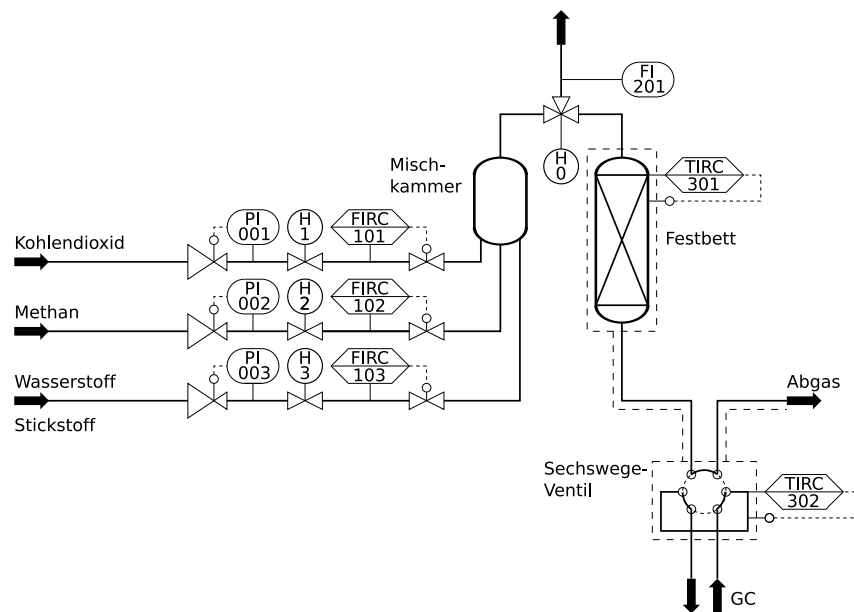


Abbildung 4.2: Experimenteller Aufbau mit durchströmten Festbettadsorber zur Messung von Durchbruchskurven.

Für die Messung der Durchbruchskurven, als auch der Desorption im durchströmten Festbett, wurden Parameter definiert. Diese beinhalten die Durchflüsse der einzelnen Komponenten, Temperaturen und die Höhe der Schüttung im Festbettadsorber, die in Tabelle 4.2 zusammengefasst sind. Alle durchgeführten Messungen beziehen sich auf die Standardparameter.

Tabelle 4.2: Standardparameter zur Messung von Durchbruchskurven.

Adsorbens	$T$ / K	$L$ / cm	$M$ / g	$P_{\text{CO}_2}$ / kPa	$P_{\text{CH}_4}$ / kPa	$P_{\text{N}_2}$ / kPa	$\dot{V}$ / ml min <sup>-1</sup>	$u_0$ / cm min <sup>-1</sup>
HKUST-1	303	10,8	8,22	50	50	–	20	9,9
	303	10,8	8,22	10	–	90	20	9,9
MIL-53 (Al)	303	11,3	7,25	50	50	–	10	5
	303	11,3	7,25	10	–	90	15	7,5
CMS3A	303	12	14	50	50	–	20	9,9
Li-LSX	303	11,2	12,2	50	50	–	20	9,9
	303	11,2	12,2	10	–	90	60	29,8

#### 4.3.3 Desorption im Festbett

Die Desorptionsexperimente wurden unter den gleichen isothermen Bedingungen wie bei der Adsorption durchgeführt. Als Spülgase wurden Wasserstoff oder Stickstoff eingesetzt. Dabei wurde der gleiche Volumenstrom (s. Adsorption) an reinem Spülgas in der Desorption verwendet. Die vorherige Beladung der Adsorbentien erfolgte durch die oben beschriebene Adsorption mit den Standardparametern.

## 5 Charakterisierung der Adsorbentien

### 5.1 Pulver-Röntgendiffraktometrie

Um die Kristallinität der beiden synthetisierten MOFs und des Zeoliths LSX zu charakterisieren, wurden Pulver-Röntgendiffraktogramme aufgenommen. Die Diffraktogramme von HKUST-1 und MIL-53 (Al) sind in Abbildung 5.1 und Abbildung 5.2 dargestellt. Die beiden Materialien wurden bei 383 K vorgetrocknet und im Winkelbereich von  $2\theta = 5 - 50^\circ$  vermessen. Weiterhin wurden simulierte Pulver-Röntgendiffraktogramme zum Vergleich herangezogen, die aus den Kristalldaten berechnet wurden. Die Simulationen erfolgten mit dem Programm GDIS und ermöglichten so einen Vergleich der aufgenommenen Reflexe mit den simulierten.

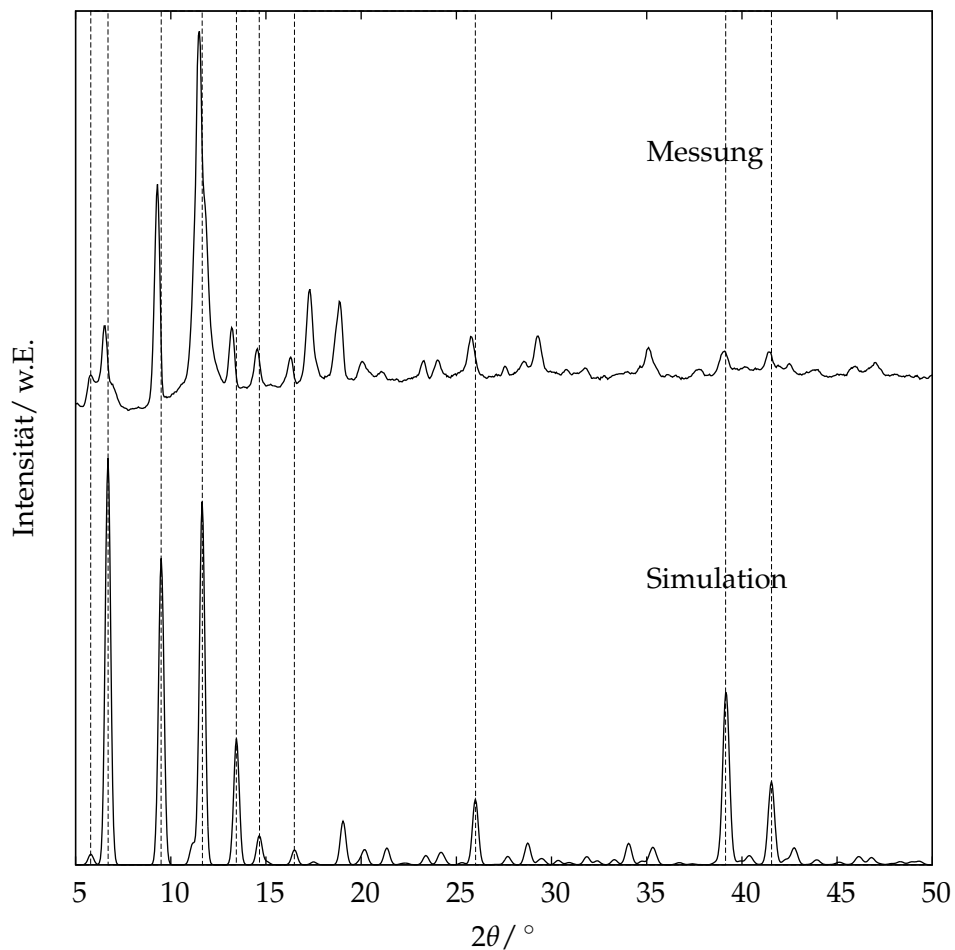


Abbildung 5.1: Berechnete und gemessene Pulver-Röntgendiffraktogramme von HKUST-1.

Im Winkelbereich von  $2\theta = 5 - 12^\circ$  sind die typischen Reflexe beider Materialien zu erkennen, deren Winkel sehr gut mit den Ergebnissen der Simulationen übereinstimmen und die erfolgreiche Synthese bestätigen. Die Abweichungen der Intensitäten gegenüber den Simulationen deuten auf leichte strukturelle Deformation hin. Solvothermale Synthesen von MIL-53 $ht$  (Al) zeigen normalerweise in den Pulver-Röntgendiffraktogrammen scharfe Reflexe [24]. Im Gegensatz dazu zeigt das synthetisierte Material, das nach dem Patent der BASF hergestellt wurde [122], verbreiterte Reflexe.

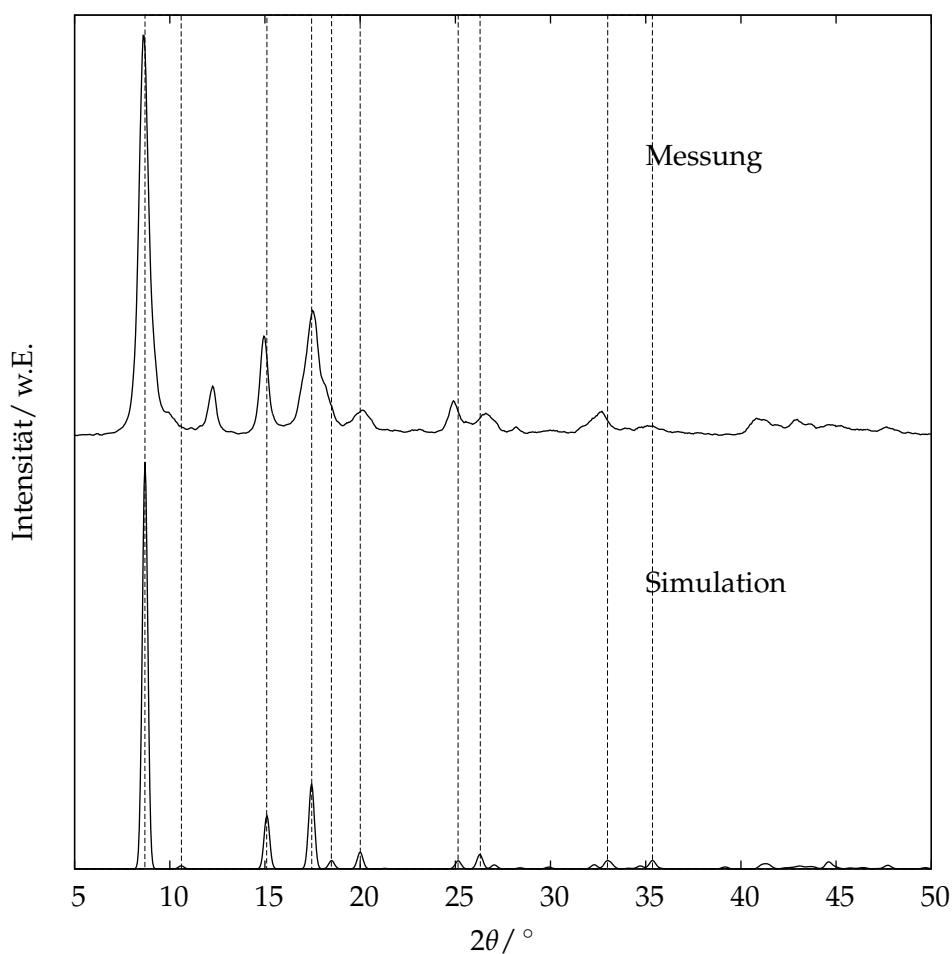


Abbildung 5.2: Berechnete und gemessene Pulver-Röntgendiffraktogramme von MIL-53 (Al).

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme der Zeolithe NaK-LSX und Li-LSX sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Auch hier sind die charakteristischen und scharfen Reflexe beider Proben gut zu erkennen. Alle Reflexe stimmen mit dem simulierten Diffraktogramm für Li-LSX überein und zeigen eine hervorragende Kristallinität mit einer hohen Phasenreinheit.

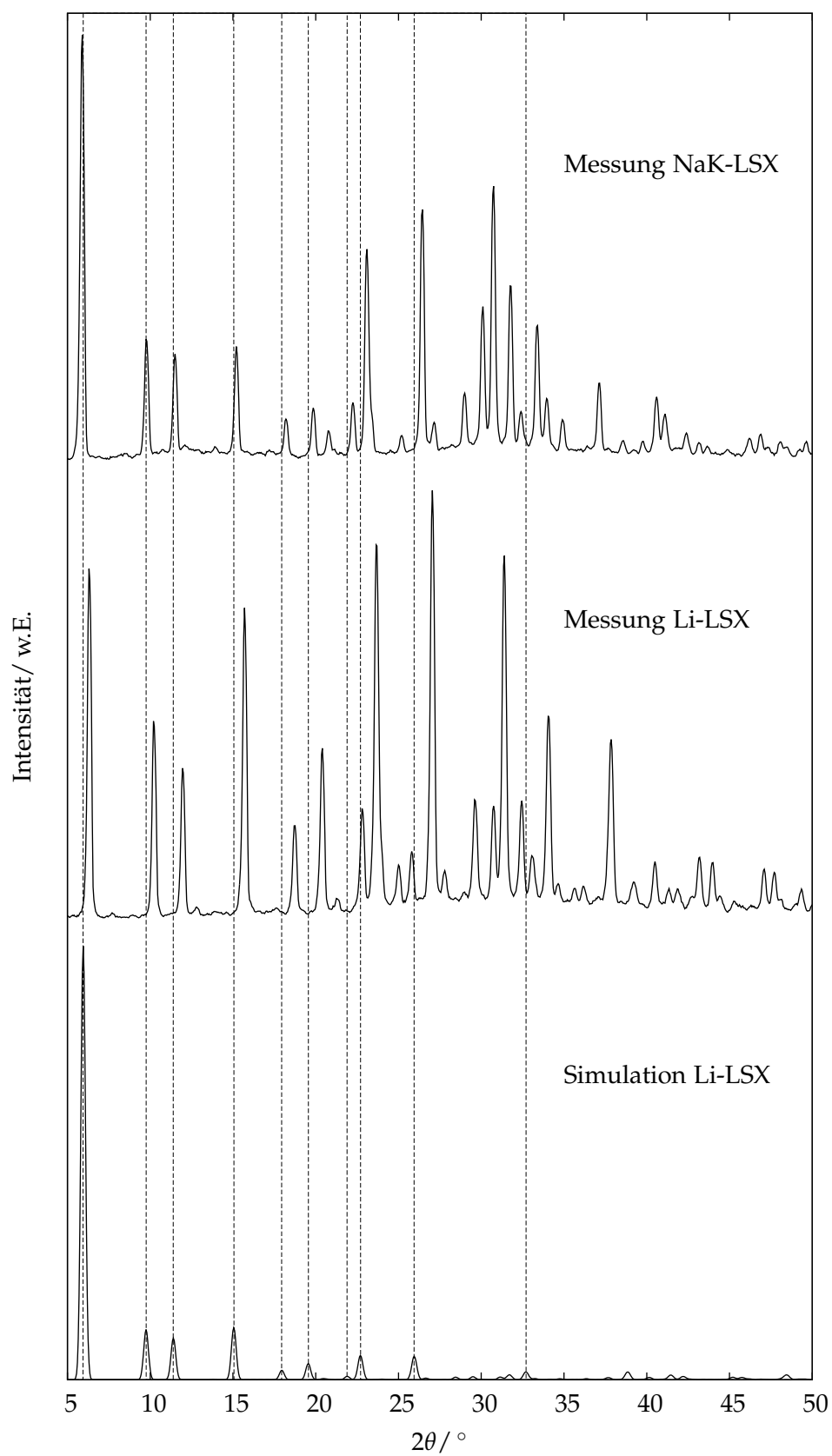


Abbildung 5.3: Gemessene und berechnete Pulver-Röntgendiffraktogramme von Zeolith LSX.



Durch den Austausch von  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  durch  $\text{Li}^+$ -Kationen ändern sich die Reflexe nicht nur in ihrer Intensität. Li et al. berichtet von einer Verschiebung des ersten Reflexes von Li-LSX gegenüber NaK-LSX zu einem leicht höheren Winkel [50], der hier ebenfalls beobachtet werden kann. Die Ursache liegt in der unterschiedlichen Besetzung der Kation-Koordinationsplätze für das jeweilige Alkalimetall.

## 5.2 Rasterelektronenmikroskopie

Um die Morphologie der hergestellten Materialien zu untersuchen, wurden Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) durchgeführt. In Abbildung 5.4 sind die gebildeten Oktaeder von HKUST-1 sehr gut zu erkennen. Die Größe der einzelnen Kristallite liegt im Bereich von 20 bis 100  $\mu\text{m}$ . In der Literatur sind viele Synthesemethoden für HKUST-1 vorgestellt worden. So ist die Morphologie des Materials von der Herstellungsart und anderen Faktoren abhängig. In dieser Arbeit wurde eine statische Solvothermalsynthese verwendet, die relativ große Kristallite mit einer breiten Größenverteilung hervorbringt. Andere Synthesemethoden, wie die elektrochemische Abscheidung [56] oder die Solvothermal- und Hydrothermalsynthese unter Durchmischung [127], zeigen kleinere und verwachsene Partikel mit einheitlicheren Kristallitgrößen. Im Fall von HKUST-1 brachte die Synthese unter statischen Bedingungen meist ein Material mit großer spezifischer Oberfläche hervor und sie wurde deswegen in dieser Arbeit verwendet, da das erzeugte HKUST-1 in Vorversuchen die größte Adsorptionskapazität für Kohlendioxid zeigte.

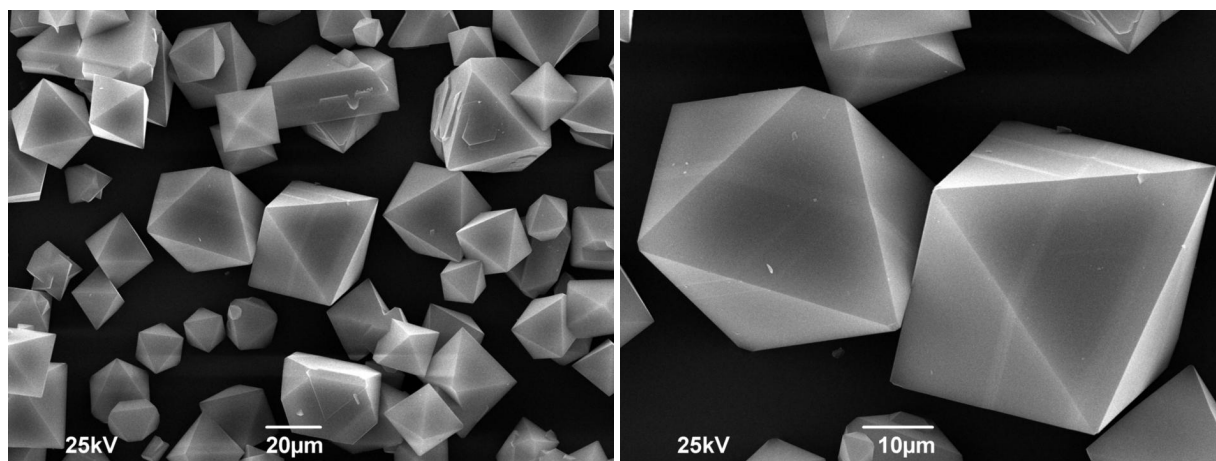


Abbildung 5.4: REM-Aufnahmen von HKUST-1 bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

MIL-53 (Al) (Abbildung 5.5) besitzt nach der hier benutzten Synthesemethode eine andere Morphologie als die bislang publizierten REM-Aufnahmen [84]. Dort besteht das Material hauptsächlich aus prismatischen Stäbchen mit einer Länge von einigen  $\mu\text{m}$ . Im Gegensatz dazu sind hier relativ große Partikel zu sehen (mehrere 100  $\mu\text{m}$ ), die unter einer vergrößerten Aufnahme kleine Kristallite mit einer stäbchenartigen Form zeigen. Diese kleinen Kristallite ( $< 1 \mu\text{m}$ ) sitzen auf den großen Partikeln und

umgeben diese vollständig. Generell ist die Herstellungsmethode entscheidend für die Keimbildung und das Wachsen der Kristallite. So wurde hier eine solvothermale Synthese unter Durchmischung für MIL-53 (Al) verwendet. Die Morphologie von MIL-53*ht* (Al) erklärt das erhaltene Pulver-Röntgendiffraktogramm mit den verbreiterten Reflexen aufgrund der kleineren Kristallitgröße (s. Abbildung 5.1).

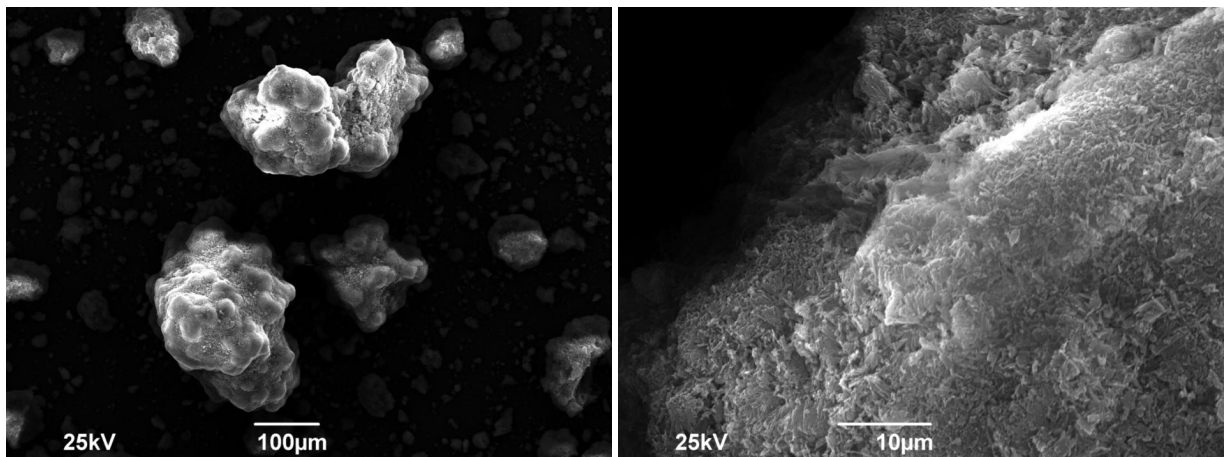


Abbildung 5.5: REM-Aufnahmen von MIL-53 (Al) bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

Die NaK-Form von Zeolith LSX zeigt die typischen Sphärolithe (s. Abbildung 5.6). Diese radialsymmetrischen Kristallite haben eine Größe von ca. 1 – 3 μm. Aus der Atomabsorptions-Spektroskopie ergab sich ein  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 1,03, das recht genau dem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis im Synthesegel von ungefähr Eins entsprach. Unter der Betrachtung einer Elementarzelle mit der Faujasit-Struktur lässt sich die Summenformel für NaK-LSX mit  $\text{Na}_{69}\text{K}_{27}\text{Si}_{96}\text{Al}_{96}\text{O}_{384}$  angeben. Der danach ausgeführte dreistufige Ionenaustausch mit  $\text{Li}^+$ -Kationen reduzierte den großen Anteil von gebundenen  $\text{Na}^+$ - und  $\text{K}^+$ -Kationen im Zeolithgerüst. Das resultierende Material besitzt eine Zusammensetzung von  $\text{Li}_{86}\text{Na}_7\text{K}_3\text{Si}_{96}\text{Al}_{96}\text{O}_{384}$ .

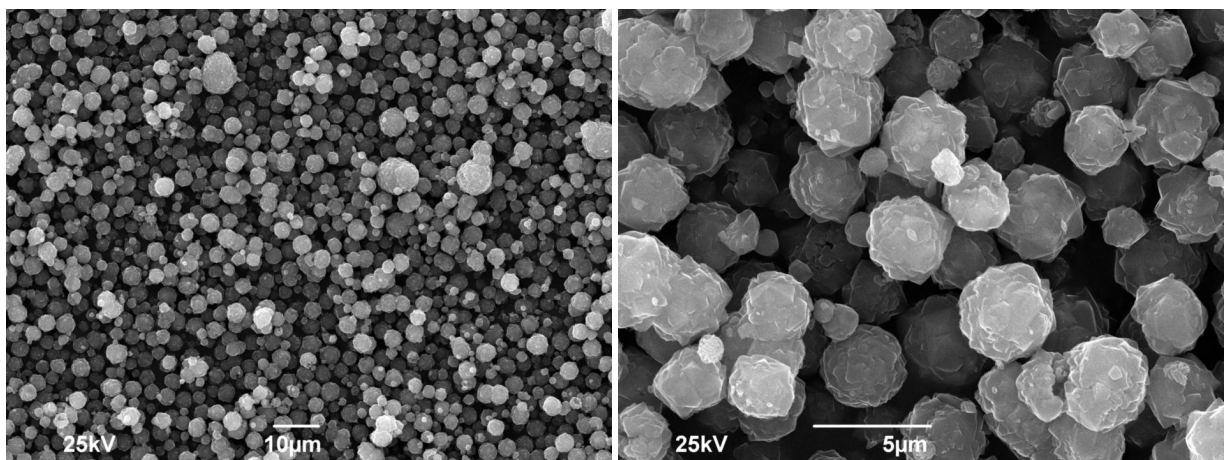


Abbildung 5.6: REM-Aufnahmen von NaK-LSX bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

Das Kohlenstoffmolekularsieb CMS3A besitzt wie alle Aktivkohlen eine ungeordnete Struktur und damit auch eine ungeordnete Morphologie, wie aus Abbildung 5.7 ersichtlich ist.

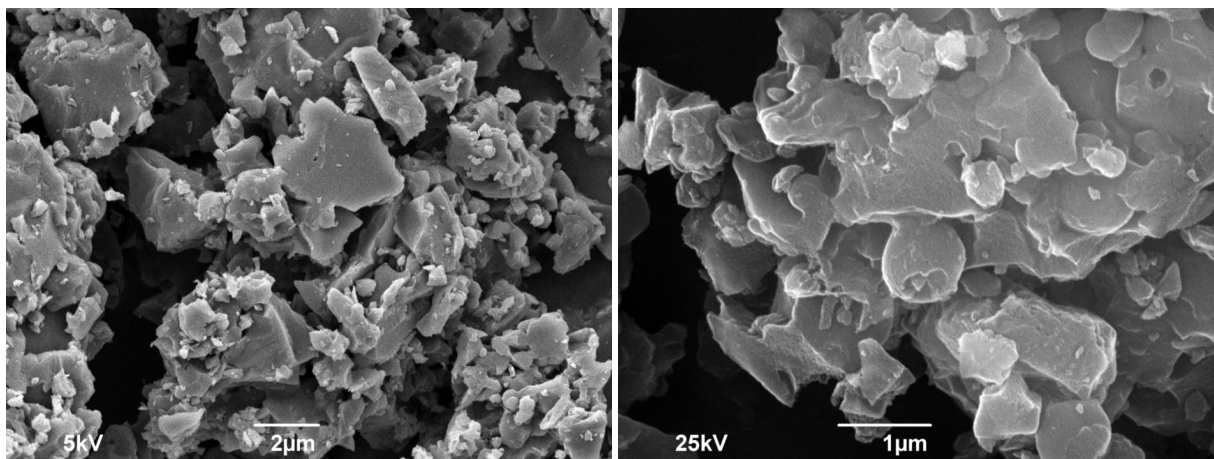


Abbildung 5.7: REM-Aufnahmen von CMS3A bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

### 5.3 Physisorption von Stickstoff bei 77 K

Adsorbentien für die selektive Gasadsorption sollten hohe spezifische Oberflächen aufweisen, denn die Quantität der Adsorption hängt maßgeblich davon ab. Die Adsorption / Desorptionsisothermen von Stickstoff bei 77 K gehören zu den geeigneten Methoden der Oberflächenbestimmung. Alle untersuchten Materialien (HKUST-1, MIL-53 (Al), NaK-LSX und Li-LSX) besitzen hauptsächlich Mikroporen. Charakteristisch für alle mikroporösen Adsorbentien sind laut IUPAC-Definition Adsorptionsisothermen des Typs I. In Abbildung 5.8 sind alle Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Stickstoff abgebildet. HKUST-1 zeigt ein klassisches Beispiel für eine Adsorptionsisotherme vom Typ I. Hierbei erfolgt ein sehr steiler Anstieg der Gasaufnahme in sehr niedrigem Druckbereich und erreicht bei dem relativen Druck von  $P/P_0 = 1$  einen Sättigungswert. Die aus dieser Adsorptionsisotherme abgeleitete spezifische Oberfläche von  $1870 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  stellt für dieses Material im Vergleich zu den publizierten Werten einen recht guten Wert dar [127, 128]. Anders verhält es sich bei MIL-53 (Al), dort erfolgt ein ähnlicher Verlauf im unteren Druckbereich, aber die Isotherme erreicht nahezu keine Sättigung sondern steigt weiter an. Dieses Verhalten ist für eine Adsorptionsisotherme vom Typ II charakteristisch. Die BET-Gleichung beschreibt dies aufgrund der Möglichkeit einer Mehrschichtenadsorption, die vor allem erst durch große Meso- und Makroporen ermöglicht werden. Die beiden Adsorptionsisothermen von NaK-LSX und Li-LSX sind von ähnlicher Natur. Ein wichtiges Merkmal ist die unterschiedliche Kapazität der beiden Zeolithe. Li-LSX adsorbiert mehr Stickstoff als NaK-LSX. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die eingebrachten  $\text{Li}^+$ -Kationen einen kleineren Durchmesser im Vergleich zu  $\text{Na}^+$ - und  $\text{K}^+$ -Kationen aufweisen. Da-

mit ergibt sich eine größere Oberfläche im  $\alpha$ -Käfig der Faujasit-Struktur. Die Auswertung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Gleichung, deren C-Konstante und das spezifische Mikroporenvolumen aller untersuchten Adsorbentien sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die C-Konstante gibt Auskunft über den Bedeckungsgrad der Oberfläche. Hohe Werte sprechen für eine geringe Bedeckung mit höheren Schichtdicken, dagegen steht der Wert von 0,091 für eine Bedeckung mit einer Monolagenschicht von Adsorbat [129].

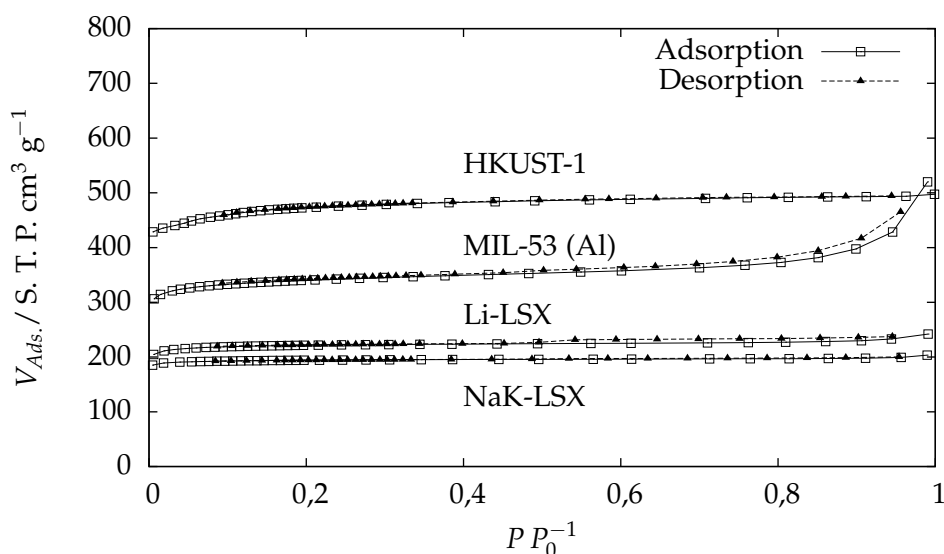


Abbildung 5.8: Adsorptions- sowie Desorptionsisothermen von Stickstoff an allen untersuchten Adsorbentien.

Tabelle 5.1: Spezifische Oberflächen und spezifische Porenvolumina der untersuchten Adsorbentien.

Adsorbens	HKUST-1	MIL-53 (Al)	NaK-LSX	Li-LSX
$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	1865	1364	808	909
C-Konstante	44213	5594	27316	6317
$S_{\text{mikro}} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	1615	1056	778	846
$S_{\text{ext}} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	250	308	30	63
$V_{\text{total}} / \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	0,77	0,81	0,32	0,37
$V_{\text{mikro}} / \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	0,7	0,48	0,3	0,33

Die spezifische Oberfläche des Kohlenstoffmolekularsiebs CMS3A konnte mit der hier angewendeten Methode der Stickstoffadsorption nicht bestimmt werden. Dieses Material besitzt hauptsächlich Poren in den Abmessungen von ca. 0,3 nm (Ultramikroporen). Molekularer Stickstoff hat einen Kollisionsdurchmesser von etwa 0,36 nm und kann daher nicht in den Poren adsorbiert werden. Um spezifische Oberflächen solcher Materialien bestimmen zu können müssten andere Adsorptive wie z.B. Helium

herangezogen werden [130]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde darauf verzichtet und die Adsorptionsisotherme von Kohlendioxid bei 293 K (s. Kapitel 6) zur quantitativen Aussage über die Adsorptionskapazität herangezogen.

## 5.4 Thermogravimetrie

Thermogravimetrische Messungen dienen im Allgemeinen der Quantifizierung der adsorbierten Spezies Wasser in porösen Medien und zur Untersuchung endo- und exothermer Reaktionen mittels Differential-Thermo-Analyse. MOFs sind Koordinationspolymere, deren Metallkationencluster in Kontakt mit Wasser zur Hydratisierung neigen, die schließlich zur Protonierung der entsprechenden Linker führt. Diese Hydrolyse ist für die Beständigkeit der MOFs von großem Nachteil. Ein sehr bekanntes Beispiel ist MOF-5, der unter Wasseradsorption einer irreversiblen Deformation des Gerüsts unterliegt [131]. Das Gerüst kollabiert unter gravierenden Verlusten an spezifischer Oberfläche und spezifischen Porenvolumen. Deshalb wurden die in der vorliegenden Arbeit hergestellten MOF-Proben nicht in einer feuchten Atmosphäre ausgesetzt, um eine Sättigung mit Wasser zu erreichen. Damit sind die ermittelten Wasseradsorptionskapazitäten nicht repräsentativ für die Maximalbeladung.

Als Beispiel einer thermogravimetrischen Analyse dient hier HKUST-1 (s. Abbildung 5.9). Aufgetragen sind die thermische Gravimetrie (TG), differentialthermische Gravimetrie (DTG) und differentialthermische Analyse (DTA). Ab 334 K ist der erste Massenverlust zu erkennen. Das Material wurde wegen der Sensitivität für Wasser unter trockenen Bedingungen aufbewahrt. Die vollständige Desorption von Wasser erfolgt bis zu dieser Temperatur. Der Wassergehalt betrug 17,3 Gew.-% (s. Tabelle 5.2). Der zweite Massenverlust ereignete sich bei einer Temperatur von 401 K. Der aufgezeichnete Wärmefluss deutet auf eine exotherme Reaktion hin. An dem Punkt verbrennt das Material HKUST-1 vollständig zu Kohlendioxid, Kupfer(II)oxid und Wasser. Für MIL-53 (Al) zeigt sich eine hohe thermische Stabilität in Luft bis zu einer Temperatur von 812 K, welche für Anwendungen im Bereich der Adsorption und Katalyse von großem Vorteil sein könnte. Für diesen MOF könnte dann beispielsweise eine thermische Regenerierung vorgenommen werden.

Tabelle 5.2: Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse.

Adsorbens	1. Gewichtsverlust/ Gew.-%	$T_1$ / K	2. Gewichtsverlust/ Gew.-%	$T_2$ / K
HKUST-1	−17,3	334	−61,2	401
MIL-53(Al)	−74,6	812	–	–
CMS3A	−96,2	811	–	–
NaK-LSX	−23,1	466	–	–
Li-LSX	−25,8	459	–	–

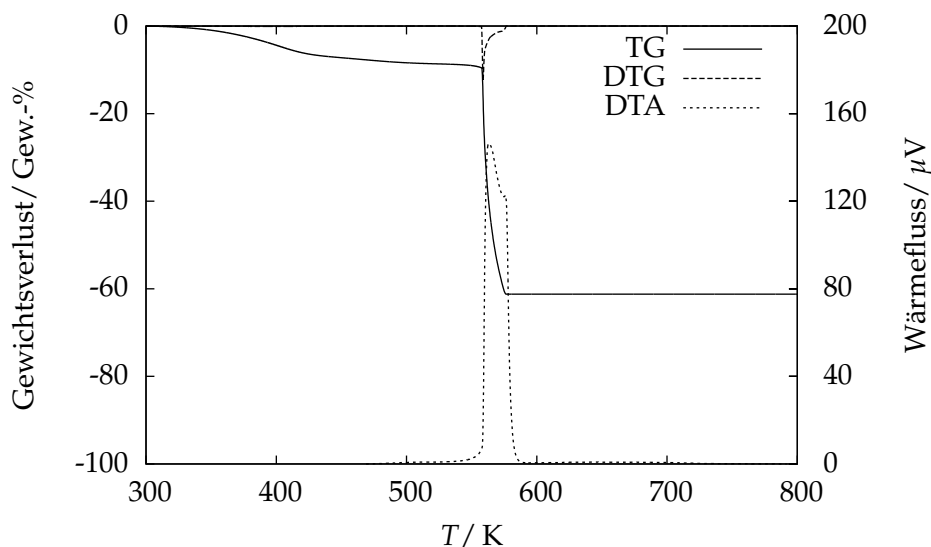


Abbildung 5.9: Thermische Gravimetrie von HKUST-1.

CMS3A verbrennt wie erwartet fast vollständig zu Kohlendioxid und Wasser. Da Aktivkohlen nicht vollständig aus Kohlenstoff bestehen, verbleibt bei der Verbrennung ein Rest an anorganischer Asche, sodass keine 100-%ige Gewichtsabnahme möglich ist. Wegen der größeren spezifischen Oberfläche von Li-LSX im Vergleich zu NaK-LSX adsorbiert ersteres mehr Wasser.

## 5.5 IR-Spektroskopische Untersuchungen des Adsorbats

Die Adsorption von Kohlendioxid an porösen Feststoffen wird durch dessen Quadrupolmoment begünstigt. Für die Modellsysteme Kohlendioxid / Adsorbens wurden die jeweiligen Adsorbate IR-spektroskopisch untersucht, um Informationen über das Addukt von Kohlendioxid in der adsorbierten Phase zu erhalten. Dazu wurden Spektren vor und nach der Adsorption von Kohlendioxid an HKUST-1, MIL-53 (Al) und Li-LSX vermessen. Alle aufgenommenen DRIFT-Spektren der untersuchten Adsorbentien sind in Abbildung 5.10 dargestellt.

Das Kohlendioxidmolekül gehört zu der Symmetriegruppe  $D_{\infty h}$  und besitzt vier Normalmoden: Die symmetrische Valenzschwingung  $\nu_1$ , die zweifach entartete Deformationsschwingung  $\nu_2$  und die asymmetrische Valenzschwingung  $\nu_3$ . Unter der Betrachtung der Symmetrie sind nur die beiden Moden  $\nu_2$  und  $\nu_3$  infrarot aktiv,  $\nu_1$  ist nur RAMAN-aktiv. In dem freien Molekül erscheinen die Normalmoden bei  $\nu_1$  ( $1388\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_2$  ( $667\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\nu_3$  ( $2349\text{ cm}^{-1}$ ). Wechselwirkt ein Metallkation mit Kohlendioxid, wird die Symmetrie erniedrigt, infolgedessen wird die Normalmode  $\nu_1$  infrarotaktiv und in den anderen Normalmoden erfolgt eine moderate Verschiebung. Im Fall von HKUST-1 tritt für hohe Kohlendioxidbeladungen eine Rotverschiebung der Normalmode  $\nu_3$  ein. So beobachtete BORDIGA et al. eine ausgeprägte Bande bei  $2333\text{ cm}^{-1}$  [72]. Die durch die Normalmode  $\nu_3$  bezogenen  $\text{M}^{+x} \cdots$  Kohlendioxidkomplexe wurden ebenfalls in Alkalimetallkationen ausgetauschte Zeolithe gefunden [132].

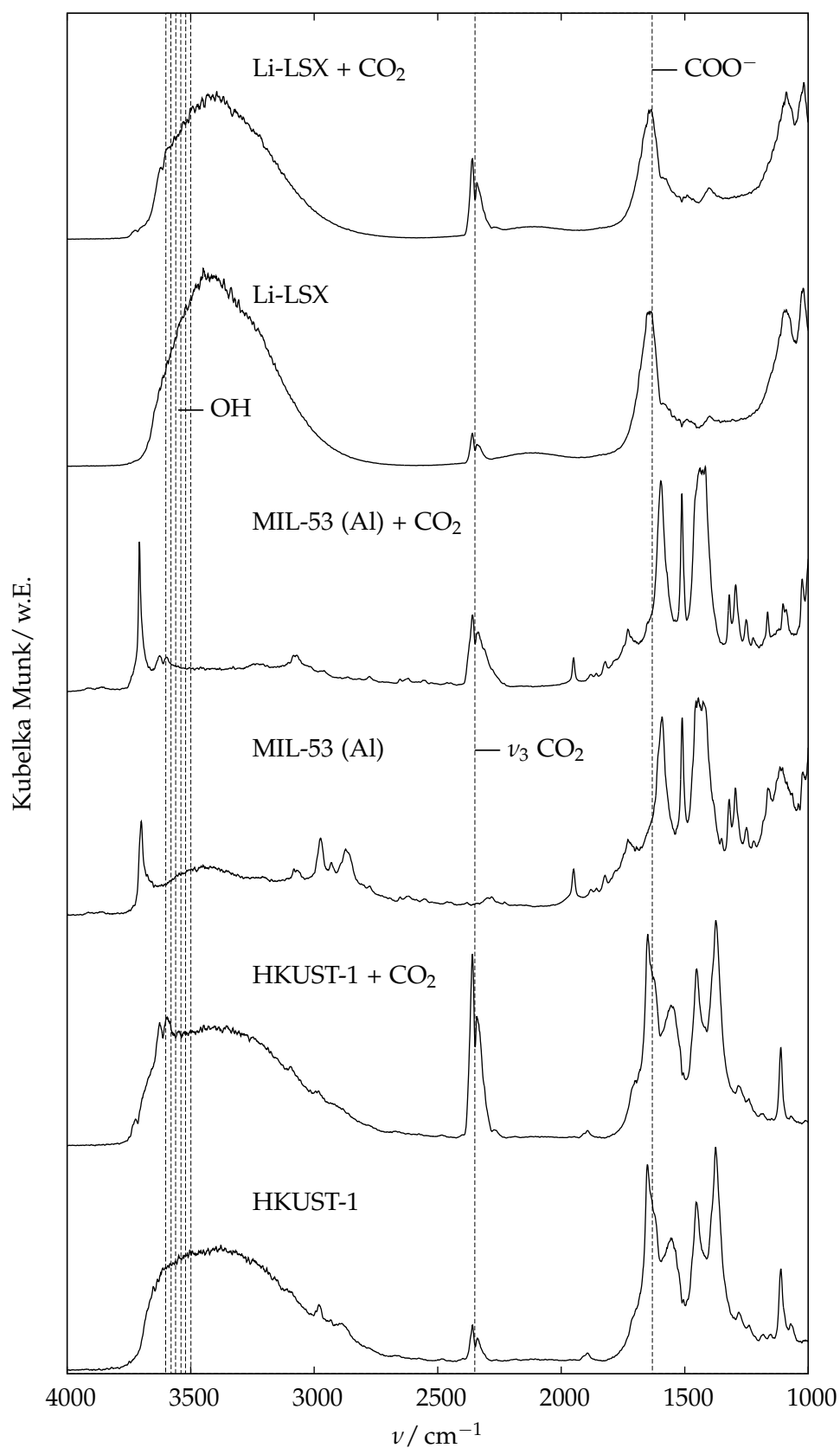


Abbildung 5.10: DRIFT-Spektren der Adsorbentien HKUST-1, MIL-53 (Al) und Li-LSX. Die gestrichelten Linien repräsentieren die ungefähre Position der charakteristischen Banden.

Die Normalmode  $\nu_3$  von freiem Kohlendioxid ist aufgrund ihrer hohen Extinktion extrem intensiv und verdeckt die auftretenden Verschiebungen. Eine andere schwache Bande wurde bei  $1275\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Diese Bande wird als eine zweite Oberschwingung von  $\nu_2$  kombiniert mit  $\nu_1$  als FERMI-Resonanz identifiziert und ist normalerweise für das freie Kohlendioxidmolekül infrarot inaktiv. Demnach kann eine Bildung eines Addukts von LEWIS-aciden Zentren ( $\text{Cu}^{2+}$ ) mit Kohlendioxidmolekülen nachgewiesen werden (s. Abbildung 5.11). Auch andere MOFs mit freien Koordinationsstellen wie MIL-100 (Cr) und MIL-101 (Cr) bilden Addukte mit Kohlendioxid [133]. Im Gegensatz dazu zeigte sich hier kein Auftreten der Kombinationsbande  $2\nu_2 + \nu_1$  bei MIL-53 (Al) und Li-LSX. Charakteristisch für die beiden Carboxylat-verbrückten MOFs sind die Carboxylat- (ab  $1632\text{ cm}^{-1}$ ) und die freie Hydroxyl-Bande ( $3600 - 3500\text{ cm}^{-1}$ ).

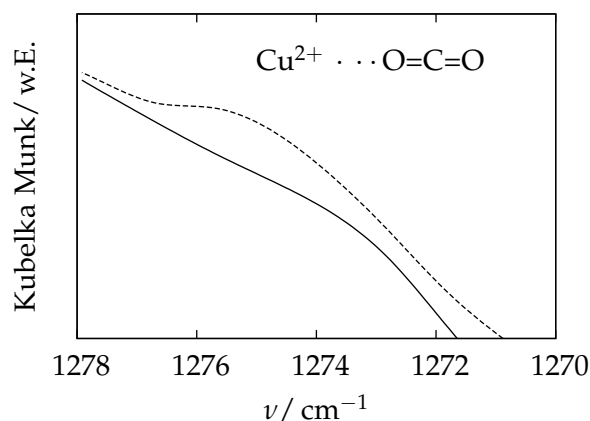


Abbildung 5.11: DRIFT-Spektrenausschnitt der FERMI-Resonanzbande  $2\nu_2 + \nu_1$  des Kohlendioxidaddukts mit  $\text{Cu}^{2+}$ .



## 6 Ergebnisse der Adsorptionsmessungen

### 6.1 Messung der Adsorptionsisothermen

#### 6.1.1 Adsorption von Kohlendioxid

Um quantitative Aussagen über die Adsorptionsfähigkeit eines porösen Materials zu machen, wurden Adsorptionsisothermen des pulverförmigen Materials bei verschiedenen Temperaturen vermessen. Die Kenntnis der Adsorptionsgleichgewichte der reinen Gase ist für die Berechnung von Durchbruchkurven unerlässlich. Die Anforderungen, die an das Material gestellt werden, sind zum einen eine bedeutend höhere Adsorptionskapazität für Kohlendioxid im Vergleich zu den anderen Adsorptiven Methan und Stickstoff, zum anderen unterschiedliche Diffusionskoeffizienten der genannten Adsorptive in den Poren des Adsorbens. Diese wirken sich auf die Adsorptionsrate aus und können den Trenneffekt begünstigen (s. Molekularsiebeffekt, Kapitel 2). Die Adsorptionsisothermen von Kohlendioxid an HKUST-1 sind in Abbildung 6.1 dargestellt.

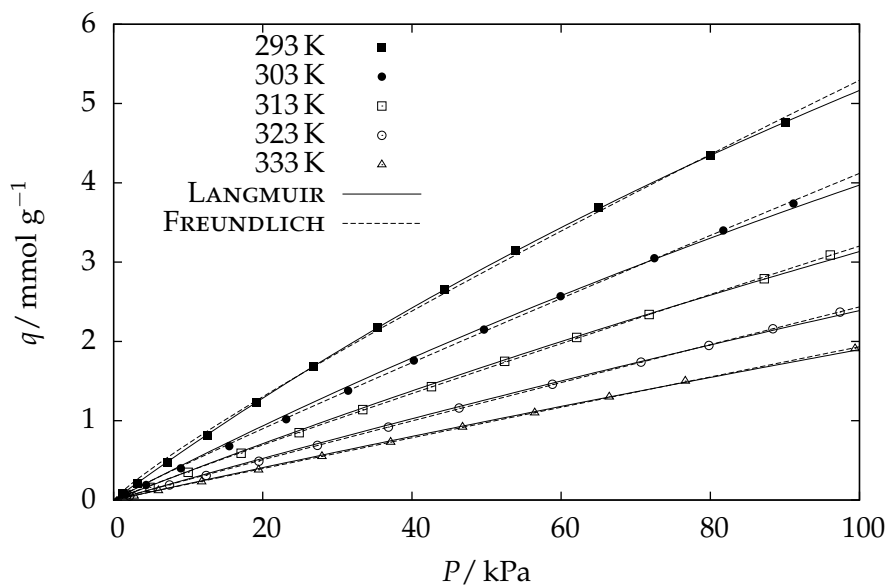


Abbildung 6.1: Adsorptionsisothermen von Kohlendioxid an HKUST-1 mit den jeweiligen Anpassungen der LANGMUIR- und der FREUNDLICH-Isotherme.

Laut IUPAC-Nomenklatur handelt es sich hier um eine Typ I Adsorptionsisotherme. Im niedrigen Druckbereich bis zu ca. 10 kPa ist eine größere Steigung der Isotherme im Vergleich zu höheren Drücken bis zu ca. 100 kPa zu erkennen. Die Adsorptionsisothermen verlaufen bei höheren Temperaturen fast linear. Das Adsorbens

erreicht bei einem Druck von 100 kPa eine hohe Kapazität für Kohlendioxid mit bis zu 22,7 Gew.-%. Es fällt auf, dass die Adsorptionsisotherme über oberhalb 303 K keine abnehmende Steigung aufweist. Der Übergang zwischen einer LANGMUIR- und einer linearen HENRY-Isotherme ist fließend. Maßgeblich entscheidend für das Profil von Adsorptionsisothermen ist die Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens. Thermodynamische Daten wie kritische Temperatur und kritischer Druck spielen ebenfalls eine Rolle und beeinflussen das Adsorptionsgleichgewicht.

Für diese hohe erreichte Beladung von Kohlendioxid ist die freie Koordinationsstelle in HKUST-1 verantwortlich. Ebenso wird die Adsorptionsisotherme von dem bimodalen Porensystem beeinflusst. Die kleinen Käfige (0,6 nm) adsorbieren neben den freien Koordinationsstellen vornehmlich Kohlendioxid im niedrigen Druckbereich bis etwa 10 kPa [77]. Mit zunehmender Temperatur sinken die Beladungen, da Adsorptionsvorgänge immer exotherm verlaufen. Die aufgenommenen Adsorptionsisothermen stimmen weitgehend mit den berichteten Daten von WANG et al. überein [127].

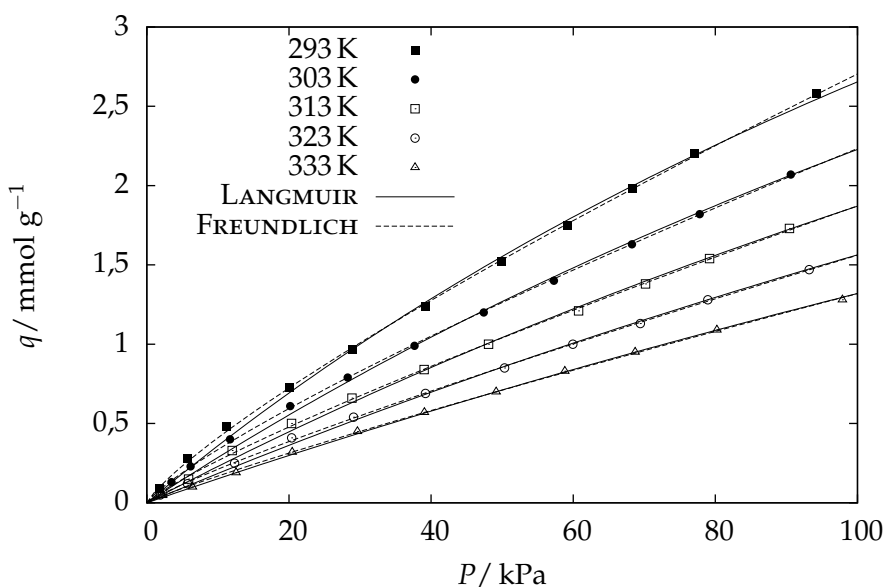


Abbildung 6.2: Adsorptionsisothermen von Kohlendioxid an MIL-53 (Al) mit den jeweiligen Anpassungen der LANGMUIR- und der FREUNDLICH-Isotherme.

In den Adsorptionsisothermen von MIL-53 (Al) (s. Abbildung 6.2) lassen sich teilweise ähnliche Zusammenhänge wie bei HKUST-1 erkennen. Es handelt sich um eine Typ I Adsorptionsisotherme, die für mikroporöse Substanzen charakteristisch ist. Sie verläuft bei höheren Temperaturen nahezu linear (HENRY-Isotherme). MIL-53 (Al) besitzt ein eindimensionales Porensystem mit Abmessungen der Porenöffnungen von  $0,8 \times 0,8$  nm. Im Gegensatz zu HKUST-1 existieren in MIL-53 (Al) keine freien Koordinationsstellen, wie auch bei den meisten MOFs. Das Adsorptionsvermögen für Kohlendioxid ist wesentlich geringer ausgeprägt, da nur eine Maximalbeladung von 11,7 Gew.-% bei 100 kPa erreicht wird. Erwartungsgemäß fallen alle ermittelten Ad-

sorptionskapazitäten mit steigender Temperatur ab. Die Adsorptionsisothermen von Kohlendioxid an den beiden Materialien HKUST-1 und MIL-53 (Al) können durch entsprechende LANGMUIR- und FREUNDLICH-Gleichung wiedergegeben werden, wobei für MIL-53 (Al) eine bessere Anpassung mit der FREUNDLICH-Gleichung möglich ist.

Die Adsorptionsisothermen von Kohlendioxid (s. Abbildung 6.3) am Kohlenstoffmolekularsieb CMS3A entsprechen denen, die in der Literatur publiziert wurden. Die gemessenen Werte von RUTHERFORD et al. [134] zeigen einen identischen Verlauf der Adsorptionsisothermen. Die Steigung ist hier stärker ausgeprägt als bei den MOFs. Kohlenstoffmolekularsiebe besitzen kein einheitliches kristallines Porensystem, wie sie in Zeolithen und MOFs vorzufinden sind. So existiert eine Vielzahl von Poren mit unregelmäßigen Durchmessern, die mittels einer Porenverteilung beschrieben und mathematisch behandelt werden können. Zahlreiche Adsorptionsmodelle beschreiben die Heterogenität der Adsorptionsstellen in porösen Materialien. Im vorliegenden Fall lässt sich die Adsorptionsisotherme mit einer LANGMUIR-Gleichung nicht wiedergeben. Die Anpassung erfolgte mit der FREUNDLICH-Gleichung, die sich aus einer Energieverteilung mit heterogenen Bindungsstellen ableiten lässt.

Li-LSX zeigt wie das technisch erprobte und eingesetzte Kohlenstoffmolekularsieb CMS3A ebenfalls IUPAC-Adsorptionsisothermen des Typs I (s. Abbildung 6.3). Die Kurvensteigung übertrifft hier alle der gezeigten Adsorptionsisothermen. Hier ist die Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Kohlendioxid so groß, dass die Adsorptionseenthalpie im Vergleich zur Verdampfungsenthalpie von Kohlendioxid deutlich größer ist. Das Quadrupolmoment des Kohlendioxids wird durch den starken Gradienten des elektrischen Feldes im Zeolithgerüst verstärkt. Wahrscheinlich kommt es sogar zur Bildung einer schwach induzierten Ladung des Moleküls, die durch Wechselwirkung mit  $\text{Li}^+$ -Kationen zu einer starken Physisorption führt. Diese stark begünstigte Adsorptionsisotherme bewirkt eine hervorragende Kapazität für Kohlendioxid an Li-LSX im niedrigen Druckbereich. Alle ermittelten Regressionsparameter der Adsorptionsisotherme von Kohlendioxid sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Zur phänomenologischen Beschreibung des Gleichgewichts kann eine DUALSITE-LANGMUIR-Isotherme herangezogen werden. Diese unterscheidet sich von der LANGMUIR-Isotherme durch die Ausbildung zweier unterschiedlicher Bindungsstellen und die Gleichung kann geschrieben werden als [135]:

$$C_{\mu} = C_{\mu 1s} \frac{b_1(T) P}{1 + b_1(T) P} + C_{\mu 2s} \frac{b_2(T) P}{1 + b_2(T) P}. \quad (6.1)$$

Mathematisch gesehen ist diese Gleichung etwas unhandlich, da sie vier Parameter zur Quantifizierung der Abhängigkeit von Druck und Beladung benötigt. Ein anderes Modell zur Beschreibung ist die SIPS-Isotherme, die eine Erweiterung der LANGMUIR-Isotherme darstellt (s. Kapitel 3). Die Basis dieses Modells ist eine adsorbierte Monolage mit inhomogener Bindungsenergieverteilung.

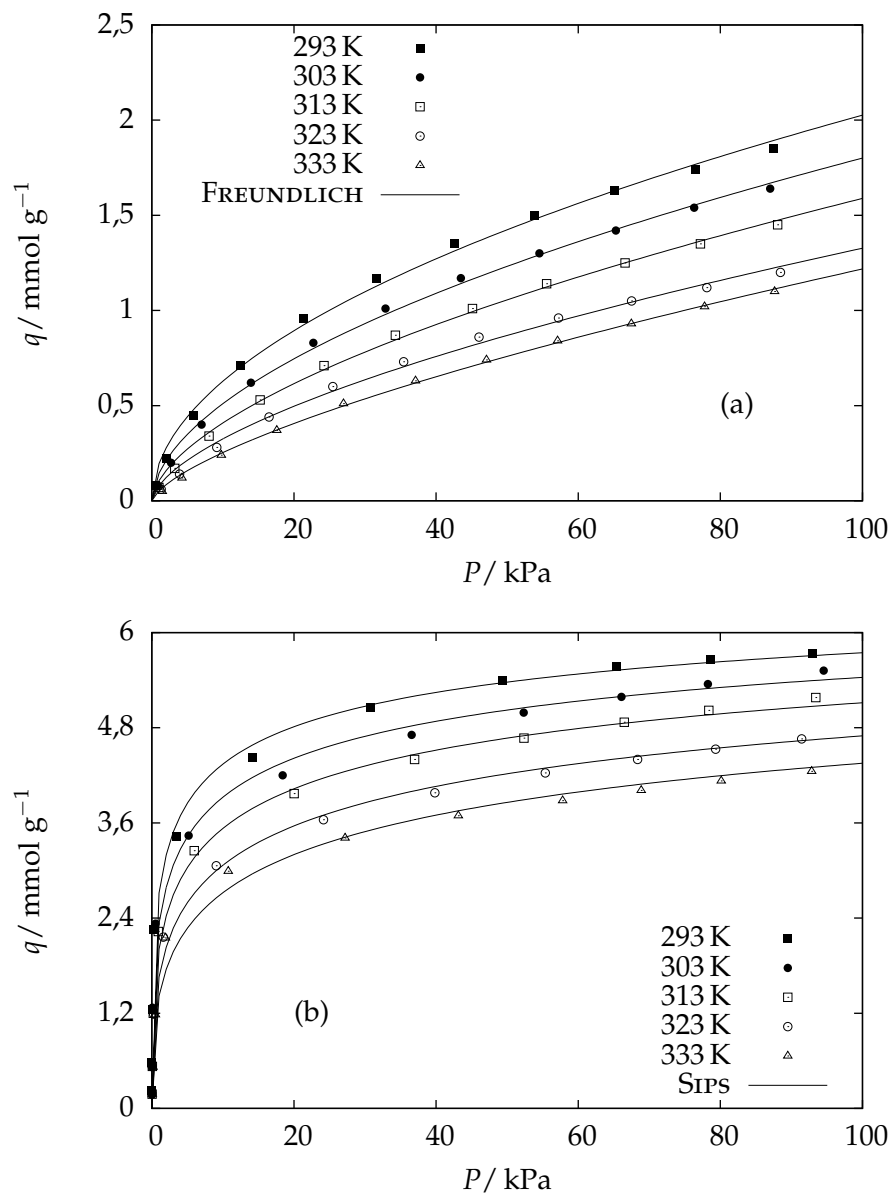


Abbildung 6.3: Adsorptionsisothermen von Kohlendioxid an CMS3A (a) und Li-LSX (b) und deren Anpassungen.

Tabelle 6.1: Regressionsparameter für die Adsorptionsisothermen von Kohlendioxid.

HKUST-1	LANGMUIR		FREUNDLICH		
	$C_{\mu s} / \text{mmol g}^{-1}$	$b / 10^{-3} \text{ kPa}^{-1}$	$K / 10^{-2}$	$n$	$T / \text{K}$
	21,07	3,248	9,581	0,871	293
		2,323	5,299	0,945	303
		1,747	4,053	0,949	313
		1,279	2,74	0,975	323
		0,99	2,085	0,984	333
MIL-53 (Al)	LANGMUIR		FREUNDLICH		
	$C_{\mu s} / \text{mmol g}^{-1}$	$b / 10^{-3} \text{ kPa}^{-1}$	$K / 10^{-2}$	$n$	$T / \text{K}$
	9,12	4,106	6,216	0,819	293
		3,232	5,042	0,823	303
		2,58	3,767	0,848	313
		2,069	2,865	0,868	323
		1,692	2,158	0,893	333
CMS3A			FREUNDLICH		
			$K / 10^{-1}$	$n$	$T / \text{K}$
			1,947	0,509	293
			1,444	0,548	303
			1,052	0,59	313
			0,796	0,611	323
			0,526	0,682	333
Li-LSX	SIPS				
	$C_{\mu s} / \text{mmol g}^{-1}$	$b / 10^{-1} \text{ kPa}^{-1}$	$n$		$T / \text{K}$
	7,374	2,498	0,3918		293
		1,388			303
		0,805			313
		0,42			323
		0,254			333

### 6.1.2 Adsorption von Methan

Die Adsorptionsisothermen von Methan an HKUST-1 sind in Abbildung 6.4 abgebildet. Sie zeigen einen linearen Verlauf und gehören zum Typ I der nach IUPAC klassifizierten Adsorptionsisothermen. Diese Form lässt sich am besten mit einer HENRY-Isotherme wiedergeben. Um eine Berechnung des Mehrkomponentengleichgewichts mit Kohlendioxid durchführen zu können wurde deshalb die LANGMUIR-Gleichung verwendet. Methan besitzt kein Quadrupolmoment und kann daher keine starke elektrische Wechselwirkung zum Adsorbens aufbauen. Durch die hohe spezifische Oberfläche von HKUST-1 ist die Beladung für Methan bei einem Druck von 100 kPa mit ca. 1,6 % recht hoch.

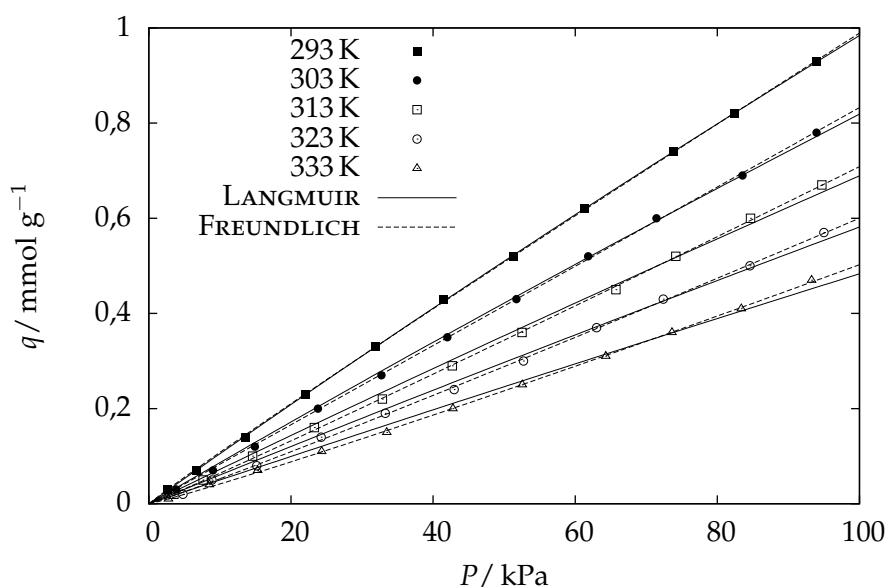


Abbildung 6.4: Adsorptionsisothermen von Methan an HKUST-1 mit den jeweiligen Anpassungen der LANGMUIR- und der FREUNDLICH-Gleichung.

Im Vergleich zu HKUST-1 erreicht MIL-53 (Al) höhere Beladungen für Methan (s. Abbildung 6.5). Die gezeigten Adsorptionsisothermen zeigen ebenfalls einen linearen Zusammenhang, zumindest im untersuchten Druckbereich bis zu 100 kPa. Durch die kleineren Poren scheinen die zwischenmolekularen Wechselwirkungen im Adsorbaten eine größere Rolle zu spielen, als dies in HKUST-1 der Fall ist. Die Adsorptionsisothermen von Methan, der hier untersuchten MOFs, können sowohl durch eine LANGMUIR- als auch durch eine FREUNDLICH-Isotherme wiedergegeben werden. Die FREUNDLICH-Isotherme lässt sich durch die erzeugte Linearität mit einem Exponentenwert von Eins im Allgemeinen besser darstellen.

Die Adsorptionsisothermen mit dem Kohlenstoffmolekularsiebs CMS3A sind in Abbildung 6.6 abgebildet. Diese zeigen eine recht schwache Beladungs-Temperatur-Beziehung und sind annähernd linear. Die ermittelten FREUNDLICH-Anpassungen zeigen einen leichten konkaven Kurvenverlauf, der wahrscheinlich durch die Varianz

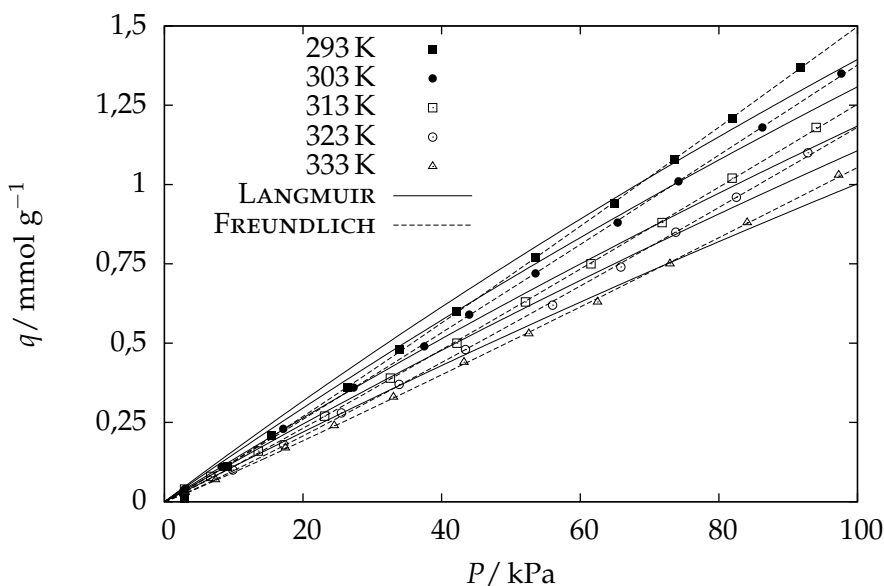


Abbildung 6.5: Adsorptionsisothermen von Methan an MIL-53 (Al) mit den jeweiligen Anpassungen der LANGMUIR- und der FREUNDLICH-Isotherme.

der einzelnen Messpunkte zustande kommt. Die Kapazitäten sind wesentlich kleiner im Vergleich zu denen, die aus den Adsorptionsisothermen von Kohlendioxid bestimmt worden sind. Anders verhält es sich bei Zeolith Li-LSX (s. Abbildung 6.6): Dort zeichnen sich Typ I Adsorptionsisothermen ab, die aufgrund eines induzierten Dipols im Methanmolekül eine verstärkte Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens zeigen. Die begünstigten Adsorptionsisothermen können mit guter Genauigkeit durch die Verwendung der LANGMUIR-Gleichung wiedergegeben werden. Alle ermittelten Regressionsparameter der Adsorptionsisothermen von Methan können der Tabelle 6.2 entnommen werden.

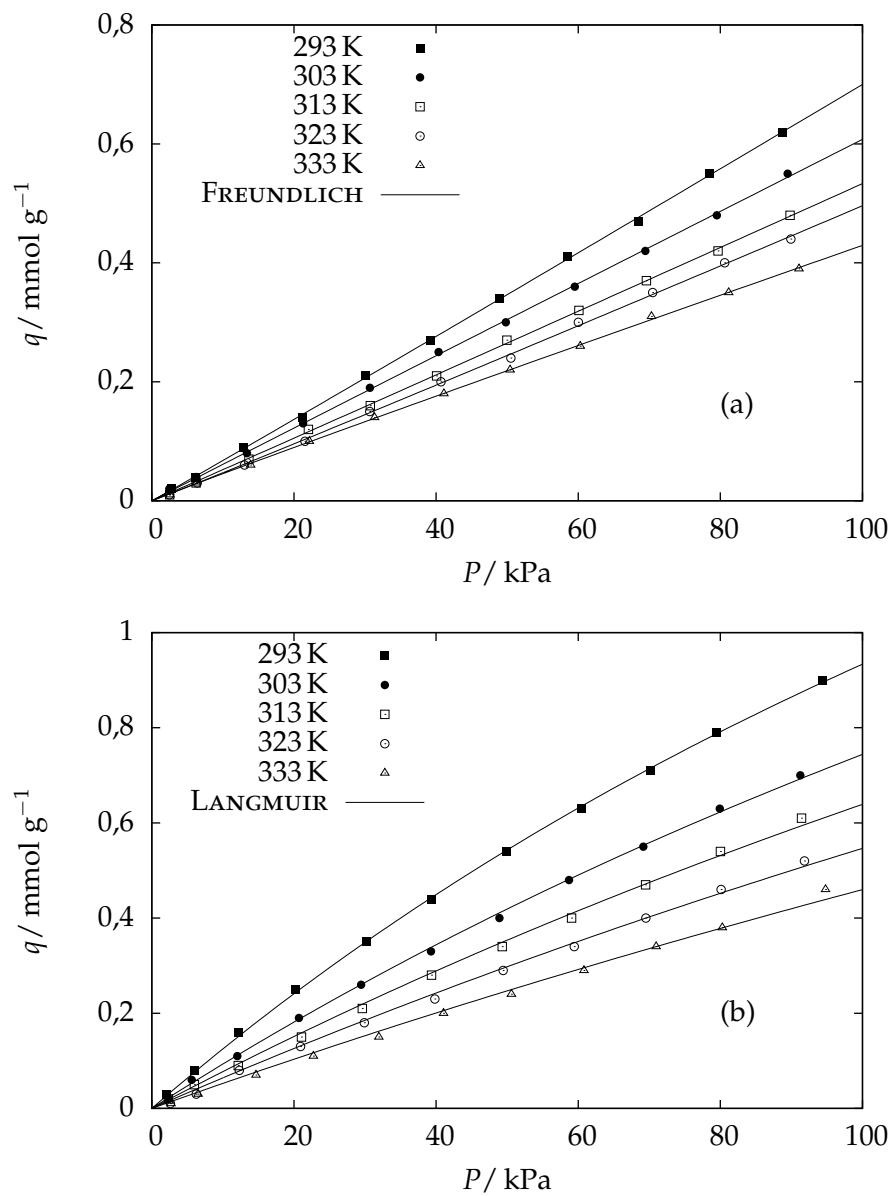


Abbildung 6.6: Adsorptionsisothermen von Methan an CMS3A (a) und Li-LSX (b) sowie die zugehörigen Anpassungen.



Tabelle 6.2: Regressionsparameter der Adsorptionsisothermen von Methan.

HKUST-1	LANGMUIR		FREUNDLICH		
	$C_{\mu s} / \text{mmol g}^{-1}$	$b / 10^{-4} \text{ kPa}^{-1}$	$K / 10^{-2}$	$n$	$T / \text{K}$
	14,06	7,524	1,178	0,962	293
		6,183	0,826	1,002	303
		5,153	0,581	1,043	313
		4,314	0,46	1,058	323
		3,559	0,344	1,082	333
MIL-53 (Al)	LANGMUIR		FREUNDLICH		
	$C_{\mu s} / \text{mmol g}^{-1}$	$b / 10^{-3} \text{ kPa}^{-1}$	$K / 10^{-2}$	$n$	$T / \text{K}$
	9,12	1,805	1,101	1,067	293
		1,675	1,167	1,036	303
		1,493	1	1,049	313
		1,381	0,818	1,08	323
		1,235	0,812	1,056	333
CMS3A	FREUNDLICH				
			$K / 10^{-3}$	$n$	$T / \text{K}$
			6,546	1,015	293
			6,172	0,997	303
			5,132	1,008	313
			4,474	1,022	323
			4,842	0,974	333
Li-LSX	LANGMUIR				
	$C_{\mu s} / \text{mmol g}^{-1}$	$b / 10^{-3} \text{ kPa}^{-1}$	$T / \text{K}$		
	3,319	3,914	293		
		2,89	303		
		2,384	313		
		1,971	323		
		1,608	333		

### 6.1.3 Adsorption von Stickstoff

Die Adsorption von Stickstoff ergibt für HKUST-1 nahezu lineare Adsorptionsisothermen. Der schwach ausgebildete konkave Verlauf deutet auf eine Isotherme vom Typ III hin, welche charakteristisch für nicht-poröse Systeme ist. Die Adsorptive Kohlendioxid und Methan zeigen Adsorptionsisothermen vom Typ I. Obwohl molekularer Stickstoff ein Quadrupolmoment besitzt, lässt die beobachtete Adsorption nur eine schwache Wechselwirkung mit den MOFs vermuten. Die hier eingestellten Adsorptionstemperaturen überschreiten bei weitem die kritische Temperatur von Stickstoff ( $T_c = 126,16\text{ K}$  s. Tabelle 1.3). Trotz der Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens in einem porösen System, kann das Adsorptiv dann schlecht in eine fluide Phase (Adsorbat) überführt werden. Dies äußert sich in der Form der Adsorptionsisothermen. So tritt eine Adsorption ein, die mit niedrigen Kapazitäten einhergeht und stark von der spezifischen Oberfläche abhängig ist. Eine Erniedrigung der Temperatur oder Steigerung des Drucks begünstigen wiederum die Adsorption zu höheren Beladungen.

Bei den Adsorptionsisothermen von HKUST-1 (s. Abbildung 6.7) ist der stetige Anstieg der Gasaufnahme in Abhängigkeit des Drucks zu sehen. In der Literatur wurden bereits viele Adsorptionsmessungen von Stickstoff an MOFs vorgestellt [90]. Meist sind dort Adsorptionsisothermen vom Typ I oder Typ II nach der IUPAC-Klassifikation zu finden, die unter anderem über eine BET-Gleichung wiedergegeben werden können. Stattdessen wurde hier die Freundlich-Isotherme für die Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts für die beiden MOFs angewendet. Die Adsorptionsisothermen von Stickstoff an MIL-53 (Al) (s. Abbildung 6.8) zeigen ein analoges Verhalten wie für HKUST-1, jedoch mit dem Unterschied einer geringeren Beladung. Da die Wechselwirkung von Stickstoff relativ schwach ausgeprägt ist, scheint sie lediglich von der spezifischen Oberfläche des Materials abhängig zu sein.

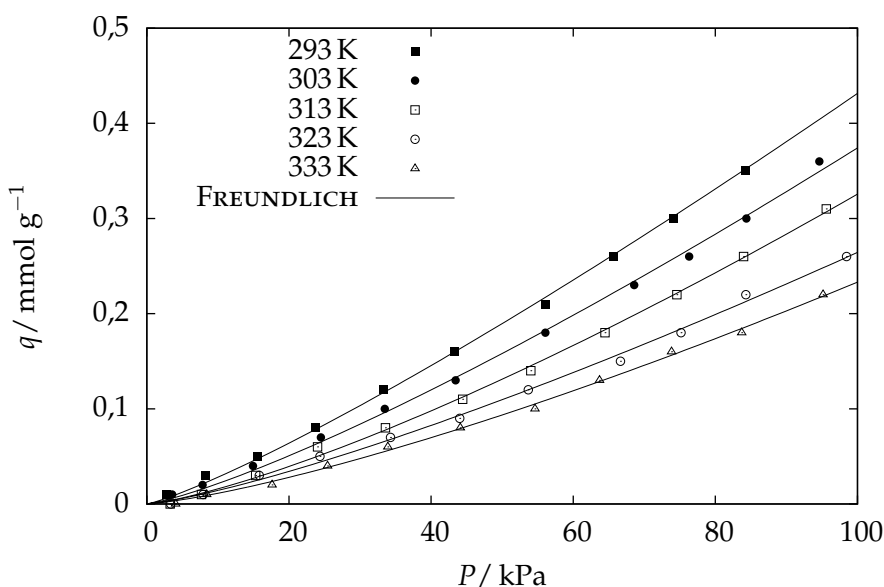


Abbildung 6.7: Adsorptionsisothermen von Stickstoff an HKUST-1 mit den dazugehörigen FREUNDLICH-Anpassungen.

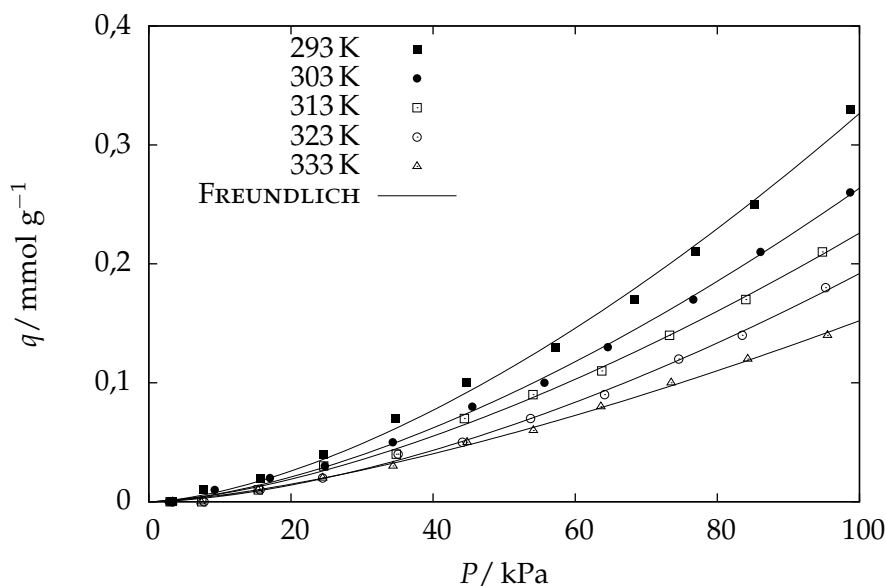


Abbildung 6.8: Adsorptionsisothermen von Stickstoff an MIL-53 (Al) mit den FREUNDLICH-Anpassungen.

Die elektrisch stark polarisierende Umgebung des Li-LSX Zeoliths verstärkt vermutlich das Quadrupolmoment im Stickstoffmolekül und ermöglicht damit eine stärkere Wechselwirkung in den Poren. Diese Adsorptionsisothermen an Li-LSX sind vom Typ I (s. Abbildung 6.9), welche durch die LANGMUIR-Gleichung (Regressionsparameter s. Tabelle 6.3) beschrieben werden können.

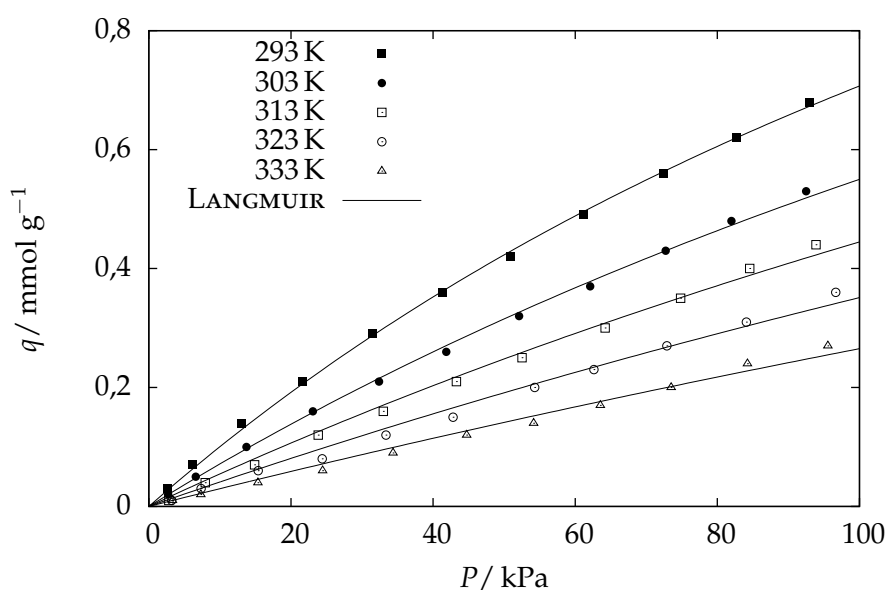


Abbildung 6.9: Adsorptionsisothermen von Stickstoff an Li-LSX mit den LANGMUIR-Anpassungen.

Tabelle 6.3: Regressionsparameter der Adsorptionsisothermen von Stickstoff.

HKUST-1	FREUNDLICH		
	$K / 10^{-3}$	$n$	$T / \text{K}$
	1,827	1,187	293
	1,225	1,242	303
	0,773	1,312	313
	0,761	1,27	323
	0,541	1,317	333
MIL-53 (Al)	FREUNDLICH		
	$K / 10^{-4}$	$n$	$T / \text{K}$
	2,294	1,576	293
	1,844	1,578	303
	1,898	1,538	313
	1,076	1,625	323
	1,934	1,448	333
Li-LSX	LANGMUIR		
	$C_{\mu\text{s}} / \text{mmol g}^{-1}$	$b / 10^{-3} \text{ kPa}^{-1}$	$T / \text{K}$
	2,151	4,896	293
		3,435	303
		2,606	313
		1,951	323
		1,406	333

## 6.2 Isostere Adsorptionsenthalpien

Adsorptionsenthalpien spiegeln die Intensität der Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens wider. Durch diese Größe wird eine Information über die thermodynamische Stabilität des Addukts aus Adsorptiv und Adsorbens (Adsorbat). In der Desorption von Adsorptiv spielt die Adsorptionsenthalpie eine entscheidende Größe in der Auslegung von Festbettadsorbern. Sind Adsorptionsenthalpien sehr hoch, so muss mehr Energie für die entsprechende Menge an Adsorptiv aufgebracht werden. Um die Adsorptionsenthalpie bestimmen zu können, müssen die Adsorptionskapazitäten in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden. Einen Überblick über alle ermittelten Beladungen für die Adsorbentien bei 100 kPa zeigt Tabelle 6.4.

Tabelle 6.4: Beladungen der Adsorbentien bei 100 kPa in Abhängigkeit von der Temperatur.

Adsorbens	$q / \text{mmol g}^{-1}$			$q / \text{Gew.-%}$			$T / \text{K}$
	$\text{CO}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{N}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{N}_2$	
HKUST-1	5,166	0,984	0,432	22,73	1,578	1,211	293
	3,972	0,819	0,373	17,48	1,313	1,046	303
	3,134	0,689	0,325	13,79	1,105	0,911	313
	2,339	0,581	0,264	10,30	0,933	0,739	323
	1,898	0,483	0,233	8,353	0,775	0,652	333
MIL-53 (Al)	2,655	1,394	0,326	11,68	2,237	0,912	293
	2,228	1,308	0,264	9,804	2,099	0,740	303
	1,87	1,184	0,226	8,231	1,9	0,633	313
	1,563	1,107	0,191	6,881	1,775	0,536	323
	1,32	1,003	0,152	5,808	1,608	0,426	333
CMS3A	2,027	0,701	–	8,919	1,125	–	293
	1,8	0,609	–	7,923	0,977	–	303
	1,589	0,532	–	6,995	0,854	–	313
	1,327	0,495	–	5,841	0,794	–	323
	1,218	0,43	–	5,36	0,689	–	333
Li-LSX	5,746	0,934	0,707	25,29	1,498	1,981	293
	5,435	0,744	0,55	23,92	1,194	1,541	303
	5,115	0,639	0,445	22,51	1,025	1,246	313
	4,697	0,546	0,351	20,67	0,877	0,984	323
	4,353	0,46	0,265	19,16	0,738	0,743	333

Zur Bestimmung der Adsorptionsenthalpie  $\Delta H_{Ads.} = -Q$  wurde folgendes Modell einer MULTISITE-LANGMUIR-Isotherme übernommen [37]:

$$\frac{C_{\mu i}}{C_{\mu is}} = K_i P Y_i \left[ 1 - \sum_{i=1} \left( \frac{C_{\mu i}}{C_{\mu is}} \right) \right]^{n_i} \quad (6.2)$$

$$K_i = K_i^0 \exp \left( \frac{\Delta H_i}{RT} \right).$$

Für die Anwendung einer Trennung von Bulk-Chemikalien sind geringe Adsorptionsenthalpien erstrebenswert. Die beiden MOFs HKUST-1 und MIL-53 (Al) zeigen für Kohlendioxid geringe Werte von  $17 - 24 \text{ kJ mol}^{-1}$ , während das Kohlenstoffmolekularsieb CMS3A größere Werte um ca. 25 und Li-LSX ca.  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$  aufweist. Diese stark ausgeprägte Physisorption von Kohlendioxid wäre in der Abtrennung im Bereich niedriger Partialdrücke von großem Vorteil. Alle Enthalpien liegen im äußeren Randbereich der Physisorption. Das Auftreten höherer Werte jenseits von  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$  wäre ein Indiz für eine Chemisorption. Die Adsorptionsenthalpien für die anderen Adsorptive, Methan und Stickstoff, sind in Tabelle 6.5 mit ihren HENRY-Konstanten  $K_H$  aufgelistet. Diese stehen im direkten Zusammenhang mit den Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens im niedrigen Druckbereich.

Tabelle 6.5: Isostere Adsorptionsenthalpien und HENRY-Konstanten  $K_H$ .

Adsorbens	$Q / \text{kJ mol}^{-1}$			$K_H(303 \text{ K}) / \text{mol}(\text{kg bar})^{-1}$		
	$\text{CO}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{N}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{N}_2$
HKUST-1	24,06	14,94	11,64	4,89	0,87	0,28
MIL-53 (Al)	17,91	6,555	9,771	2,95	1,62	0,11
CMS3A	24,54	9,355	–	6,49	0,61	–
Li-LSX	52,05	17,57	24,48	4980	0,96	0,74

Um einen Vergleich zwischen industriell verwendeten Adsorbentien und neuartigen MOFs aufzuzeigen, sind in Tabelle 6.6 ausgewählte isostere Adsorptionsenthalpien und HENRY-Konstanten aus der Literatur angegeben. Die hier ermittelten Werte der Adsorptionsenthalpien von Kohlendioxid für die MOFs fallen im Vergleich zu den in der Literatur angegebenen Werte kleiner aus. MIL-53 (Cr) besitzt die gleiche Topologie wie MIL-53 (Al). Es ist daher davon auszugehen, dass Chrom durch die höhere Adsorptionsenthalpie eine andere Affinität zu Kohlendioxid entwickelt, als es Aluminium in MIL-53 (Al) und Kupfer in HKUST-1 vermögen. Zeolith 13X und die Aktivkohle BPL-Carbon zeigen ähnliche Werte wie die hier bestimmten Werte für das Kohlenstoffmolekularsieb CMS3A und Zeolith Li-LSX. Zeolithe üben eine starke Wechselwirkung auf Kohlendioxid aus, dies äußert sich in den hohen Werten für die HENRY-Konstanten.

Tabelle 6.6: Isostere Adsorptionsenthalpien von Kohlendioxid für einige ausgewählte Adsorbentien.

Adsorbens	$Q / \text{kJ mol}^{-1}$	$K_H / \text{mol}(\text{kg atm})^{-1}$	$T / \text{K}$
Zeolith 13X [136]	48,9	825	304,5
BPL-Carbon [136]	24,2	3,45	303
$\gamma$ -Aluminiumoxid [136]	66,9	8,34	301,2
MIL-100 (Cr) [133]	62	281	303,2
MIL-101 (Cr) [133]	44	18	303,2
MIL-53 (Cr) [133]	36	7	303,2

## 6.3 Durchbruchskurven

### 6.3.1 Einfluss der Fluidgeschwindigkeit

Während der Adsorptionsversuche im Festbett wurden die Konzentrationen der Gase Kohlendioxid, Methan und Stickstoff kontinuierlich alle zwei Minuten durch den Gaschromatographen erfasst, der an einen PC angeschlossen war. Die Auftragung der ermittelten Konzentrationen gegen die Versuchsdauer liefert die sogenannte Durchbruchskurve. Der Durchbruch kann sowohl durch die Konzentration als auch durch die relative Konzentration  $C \cdot C_0^{-1}$ , einer dimensionslosen Größe, angegeben werden.

Die Aufnahme der Adsorptionsisothermen liefert nur Informationen über die Lage des Gleichgewichts des jeweils betrachteten Systems. Kinetische Betrachtungen des Adsorptionsprozesses können z.B. über die Messung von Durchbruchskurven erfasst werden. Aus dem Durchbruchverhalten können andere wertvolle Informationen erhalten werden, die in Relevanz zu einer möglichen technischen Umsetzung und deren Wirtschaftlichkeit stehen. Im Zeitraum des Versuchs wird der komplette Gasstrom adsorbiert. Eine möglichst große Zeitspanne bei kleinem Materialeinsatz, bis das Gas Kohlendioxid durchbricht, deutet auf ein günstiges System hin. Von besonderem Interesse sind die Trennfaktoren. Je größer sie sind, umso effektiver lässt sich das Gemisch adsorptiv trennen.

Zunächst wurde der Einfluss der Fluidgeschwindigkeit untersucht. Dabei wurde pelletisiertes Molekularsieb MIL-53 (Al) in einem Festbett von einer Mischung aus 10 Vol.-% Kohlendioxid in Stickstoff durchströmt. Hierbei wurden nur die Konzentrationen von Kohlendioxid im Abgas aufgenommen, da hier die Eingangskonzentration und die beiden Kapazitäten von Kohlendioxid und Stickstoff als konstant angesehen werden konnten. In der Abbildung 6.10 sind die aufgenommenen Durchbruchskurven aufgetragen. Bei Erhöhung des Volumenstroms, was gleichbedeutend mit einer höheren Fluidgeschwindigkeit ist, ergeben sich kürzere Durchbruchzeiten. Ebenfalls ist eine Zunahme des Gradienten im Konzentrationsprofil der Durchbruchskurve erkennbar. Die Filmdiffusion durch die Grenzschicht der Adsorbenspartikel ist von der Fluidgeschwindigkeit abhängig. Prinzipiell wird in der Praxis mit hohen Fluidge-

schwindigkeiten gearbeitet, damit kann der Einfluss der Diffusion durch die Grenzschicht meist vernachlässigt werden. Profiländerungen von Durchbruchskurven in Abhängigkeit der Fluidgeschwindigkeit geben einen Hinweis auf einen eventuellen Beitrag der vorhandenen Filmdiffusion.

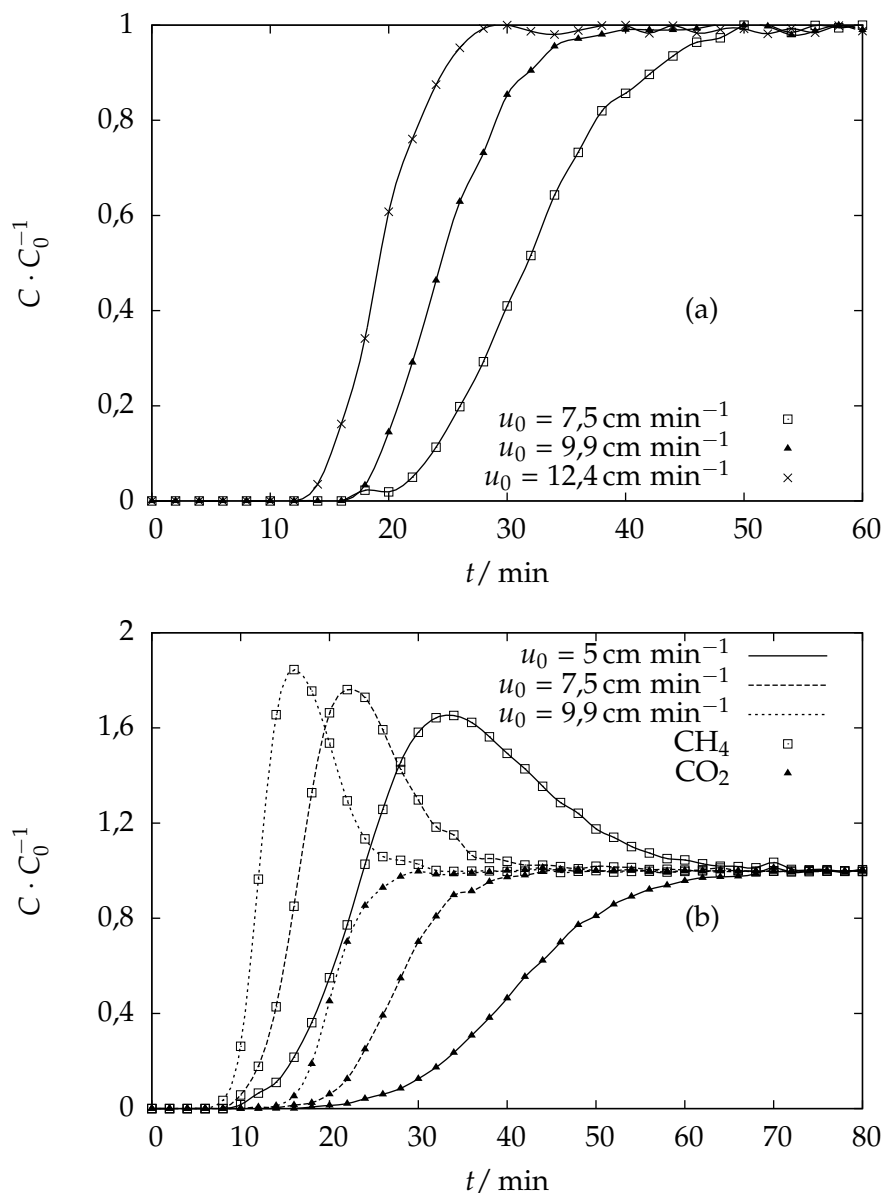


Abbildung 6.10: Gemessene Durchbruchskurven von MIL-53 (Al) in Abhängigkeit der Fluidgeschwindigkeit; Durchbruchskurven von Kohlendioxid in Stickstoff (a); Durchbruchskurven von Methan / Kohlendioxid (b).

In einem anderen Versuch durchströmt ein Biogasmodellgemisch von Kohlendioxid und Methan im Verhältnis 1:1 den Festbettadsorber mit MIL-53 (Al) als Adsorbens. Ein ähnliches Verhalten wie im vorigen Versuch, ist zu beobachten. Mit höhe-



ren Fluidgeschwindigkeiten tritt eine kürzere Durchbruchzeit sowie ein Anstieg im Gradienten der jeweiligen Konzentrationsprofile für Methan und Kohlendioxid auf. Das sogenannte "Überschwingen" oder auch im englischen bekannten Roll-Up-Effekt entsteht in diesem Fall durch die Anreicherung der Komponente Methan im austretenden Abgas. Dadurch steigt die relative Konzentration nahe dem Wert Zwei. In der Abbildung 6.10 sind die Durchbruchskurven für Zweikomponentengemische an MIL-53 (Al) dargestellt. Weiterhin kann festgestellt werden, dass bei höheren Fluidgeschwindigkeiten die Durchbruchskurven insgesamt steiler werden und bessere Trennungen erzielt werden können. Außerdem verschieben sich die beobachteten Spitzen der Durchbruchskurven (Maxima von Methan) zu kürzeren Durchbruchzeiten. In diesem Fall scheint Methan schneller als Kohlendioxid durch die Adsorbensschüttung zu diffundieren.

### 6.3.2 Einfluss der Schütthöhe

Der Einfluss der Schütthöhe auf die Durchbruchskurven von Kohlendioxid in Stickstoff mit MIL-53 (Al) untersucht. Einmal wurde die Einzelkomponentenadsorption von Kohlendioxid in Stickstoff und ein zweites Mal mit dem Biogasmodellgemisch (s. Abbildung 6.11) gemessen. Es tritt keine Änderung der Profile auf, nur eine Verringerung der Durchbruchzeit durch die Verkürzung der Festbettlänge. In der Mehrkomponentenadsorption ist die Amplitude des Roll-Up-Effekts nicht so ausgeprägt. Andere gemessene Durchbruchskurven mit MIL-53 (Cr) zeigen ebenfalls diesen Effekt [137].

Da die beiden Konzentrationsfronten der beiden Gase mit unterschiedlicher Geschwindigkeit das Festbett durchlaufen, ändert sich die Distanz zwischen den beiden Fronten mit der Zeit und damit in der Festbettlänge. Wird ein sehr langes Festbett verwendet, so können bessere Trennleistungen erzielt werden.

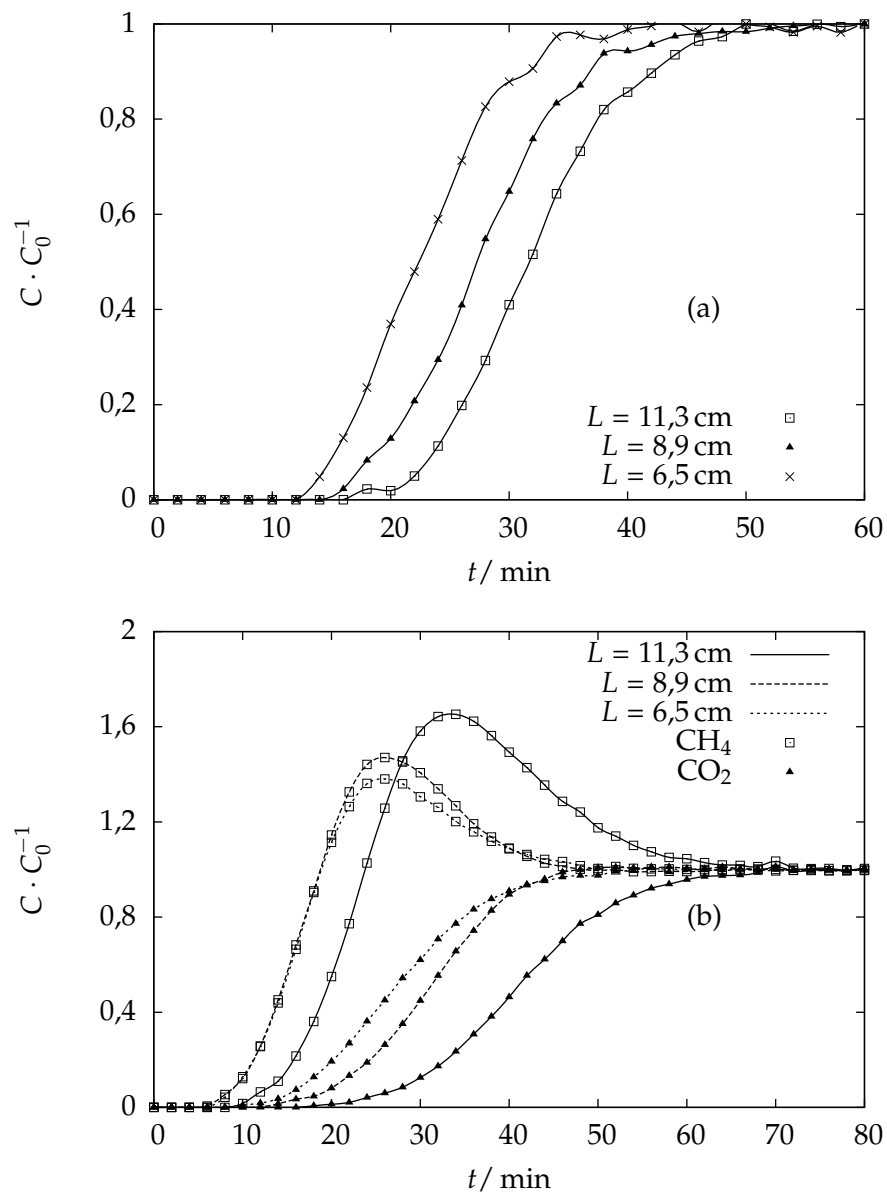


Abbildung 6.11: Durchbruchskurven von MIL-53 (Al) mit unterschiedlichen Schütthöhen; Kohlendioxid in Stickstoff (a); Biogasmodellmischung (b)

### 6.3.3 Einfluss der Gaskonzentration

Ebenso wie die Parameter Festbettlänge und Fluidgeschwindigkeit bewirkt ein unterschiedlicher Partialdruck eine unterschiedliche Adsorptionskapazität und verändert die Durchbruchzeiten der jeweiligen Komponente. Andererseits sind die Eingangskonzentrationen nicht immer konstant. Unterschiedliche Substrate in der Fermentierung von Biomasse zu Biogas liefern unterschiedliche Konzentrationen an Methan. Es existieren Biogase mit verschiedenen Methananteilen von ca. 50 – 70 Vol.-%, die wiederum die Adsorptionskapazität beeinflussen und soll im vorliegenden Abschnitt

näher veranschaulicht werden. Als erstes Beispiel sei HKUST-1 mit der einer Stickstoff / Kohlendioxid-Mischung in Abbildung 6.12 dargestellt.

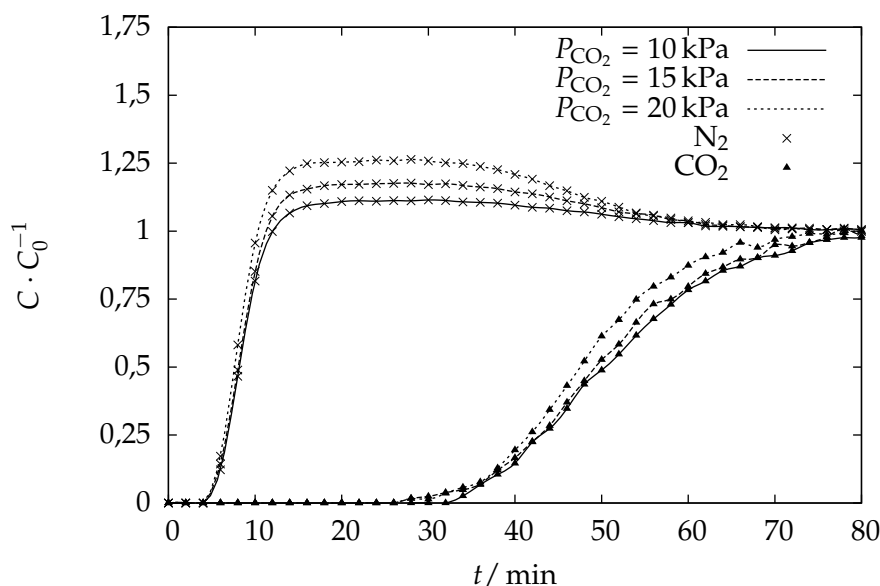
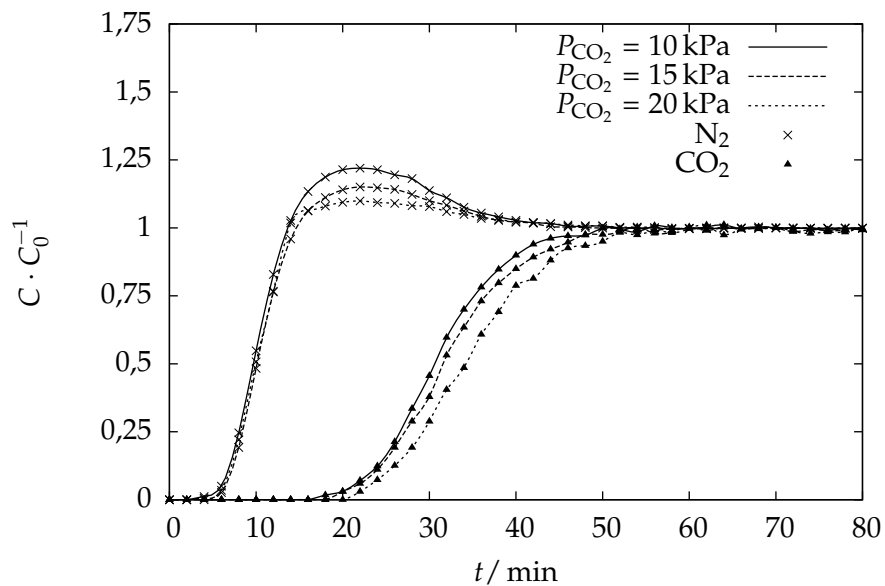


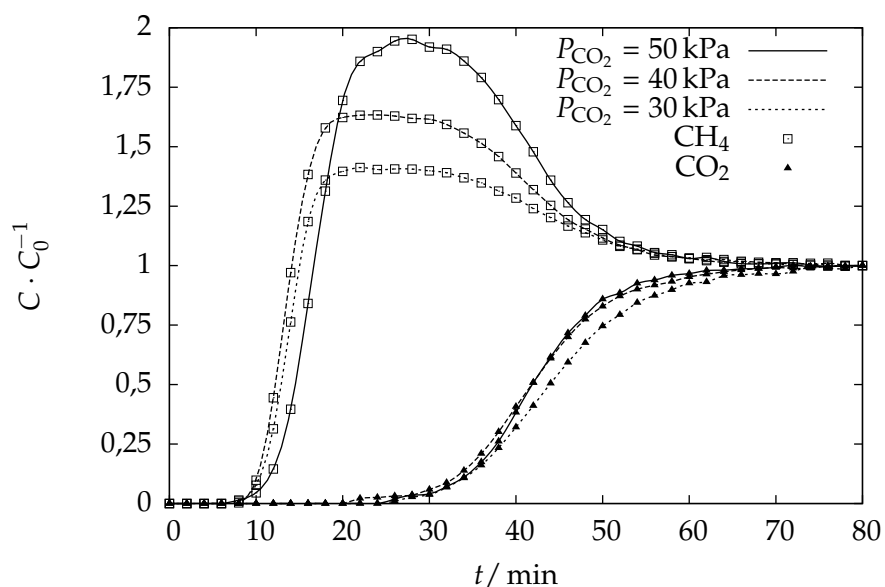
Abbildung 6.12: Durchbruchskurven der Stickstoff / Kohlendioxid-Mischung an HKUST-1 mit variabler Zusammensetzung.

Die Variation der Eingangskonzentration der Kurven zeigt keinen großen Einfluss. Die Durchbruchskurven von Kohlendioxid ändern sich in ihren Durchbruchzeiten kaum. Genauso verhält es sich mit Stickstoff. Der einzige beobachtbare Effekt liegt in der Amplitude der Durchbruchskurven von Stickstoff. Mit geringerem Partialdruck sinkt die Ausprägung des Roll-Up-Effekts.

In den Durchbruchskurven von MIL-53 (Al) (s. Abbildung 6.13) ergeben sich ähnliche Effekte, wie sie oben für HKUST-1 schon erörtert wurden. Abbildung 6.14 zeigt die Durchbruchskurven für die Biogasmodellmischung. Hier erreicht die relative Konzentration  $C \cdot C_0^{-1}$  von Methan fast den Wert von Zwei. Dies wird nur bei einem Partialdruck von 50 kPa möglich. Daher ist das Trennpotential bei einer 1:1 Mischung am höchsten. Die leichten Unterschiede in den maximalen relativen Konzentrationen kommen durch den Austausch des Methans durch Kohlendioxid im Adsorbens zustande. Außerdem wird mit HKUST-1 als Adsorbens eine sehr gute Trennung ermöglicht. Dies drückt sich besonders in der Höhe der berechneten Trennfaktoren  $\alpha$  aus.

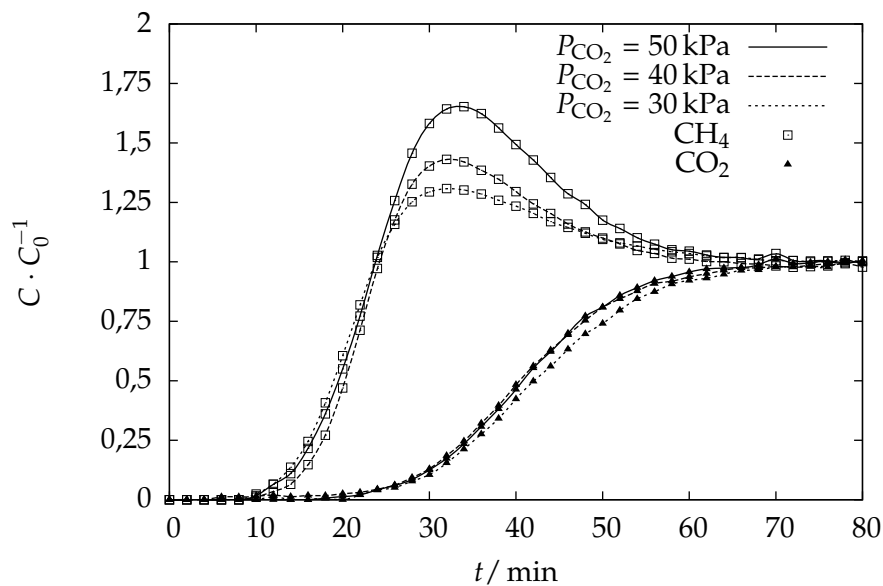


Abbildungung 6.13: Durchbruchskurven der Stickstoff / Kohlendioxid-Mischung an MIL-53 (Al) mit variabler Zusammensetzung.



Abbildungung 6.14: Durchbruchskurven der Methan / Kohlendioxid-Mischung an HKUST-1 mit variabler Zusammensetzung.

Im Falle von MIL-53 (Al) (s. Abbildung 6.15) erreichen die relativen Konzentrationen der Durchbruchskurven von Methan nicht den Wert Zwei. Dies kommt durch einen frühen Durchbruch des Kohlendioxids zustande. Damit ist das erreichte Trennung nicht so groß wie sie für HKUST-1 beobachtet wurde.



Abbildungung 6.15: Durchbruchskurven der Methan / Kohlendioxid-Mischung an MIL-53 (Al) mit variabler Zusammensetzung.

#### 6.3.4 Einfluss der Temperatur

Adsorptionsvorgänge im Festbett laufen nicht immer mit konstanter Temperatur ab. Bedingt durch die Adsorptionsenthalpie, wird Wärme an das umgebende System abgegeben. In den Adsorptions/Desorptionszyklen in der DWA, beispielsweise im SKARSTROM-Zyklus, wird versucht, mittels einer kurzen Zyklendauer die Adsorptionswärme im Festbett zu erhalten. Dadurch ergeben sich andere Bedingungen als bei einer isothermen Fahrweise. Die Adsorption bei niedrigen Temperaturen ermöglicht eine höhere Aufnahme der Adsorptive (höhere Adsorptionskapazität). Um diesen Effekt besser studieren zu können, wurden Durchbruchskurven bei unterschiedlichen Festbetttemperaturen aufgenommen.

Aus Abbildung 6.16 geht hervor, dass die Durchbruchskurven von Stickstoff für alle Temperaturen ähnlich verlaufen. Das würde die geringe Adsorptionsenthalpie von Stickstoff an HKUST-1 bestätigen. Wie zu erwarten, verkürzt sich die Durchbruchzeit von Kohlendioxid mit Erhöhung der Temperatur.

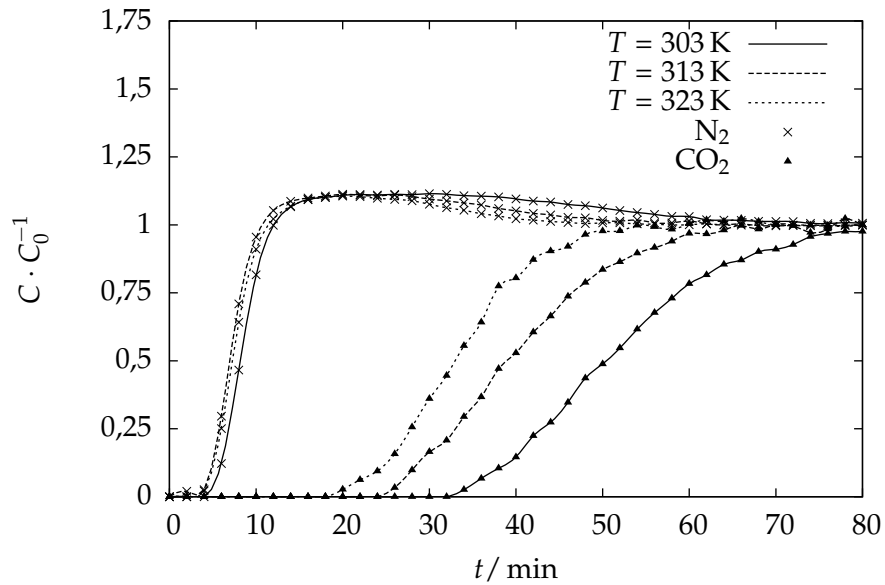


Abbildung 6.16: Durchbruchskurven der Stickstoff / Kohlendioxid-Mischung an HKUST-1 bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Durchbruchzeiten von Stickstoff an MIL-53 (Al) (s. Abbildung 6.17) bleiben ebenfalls konstant. Weiterhin können bei niedrigen Temperaturen durch die kürzeren Durchbruchzeiten höhere relative Konzentrationen des Stickstoffs beobachtet werden.

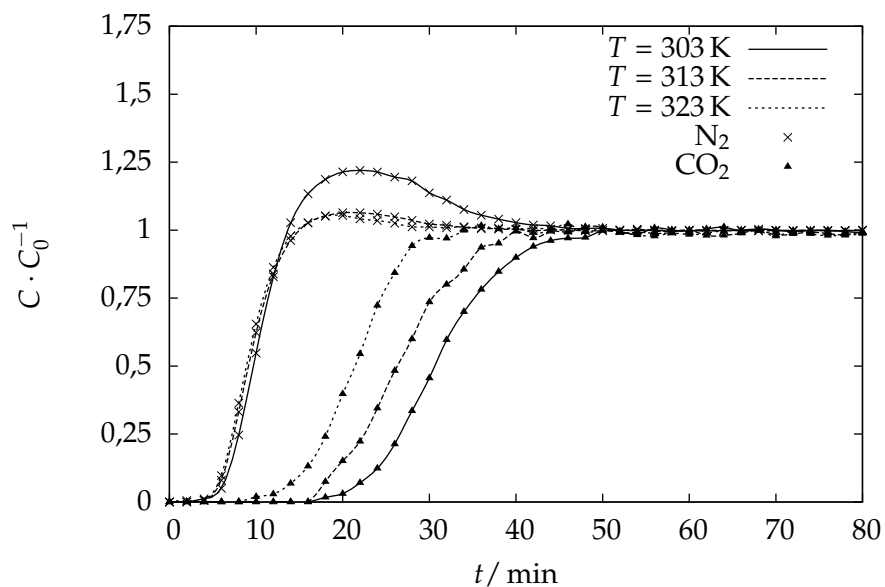


Abbildung 6.17: Durchbruchskurven der Stickstoff / Kohlendioxid-Mischung an MIL-53 (Al) bei unterschiedlichen Temperaturen.

Alle Durchbruchskurven der Biogasmodellmischung an HKUST-1 verlaufen mit zunehmender Temperatur mit gleichem Profil zu kürzeren Durchbruchzeiten. Durch die Erhöhung der Festbetttemperatur werden die Adsorptionskapazitäten von Methan sowie Kohlendioxid, die aus den Durchbruchzeiten der Komponenten der Abbildung 6.18 bestimmbar sind, erniedrigt. Ein identisches Verhalten ist im Falle von MIL-53 (Al) mit der Biogasmodellmischung zu beobachten (s. Abbildung 6.19).

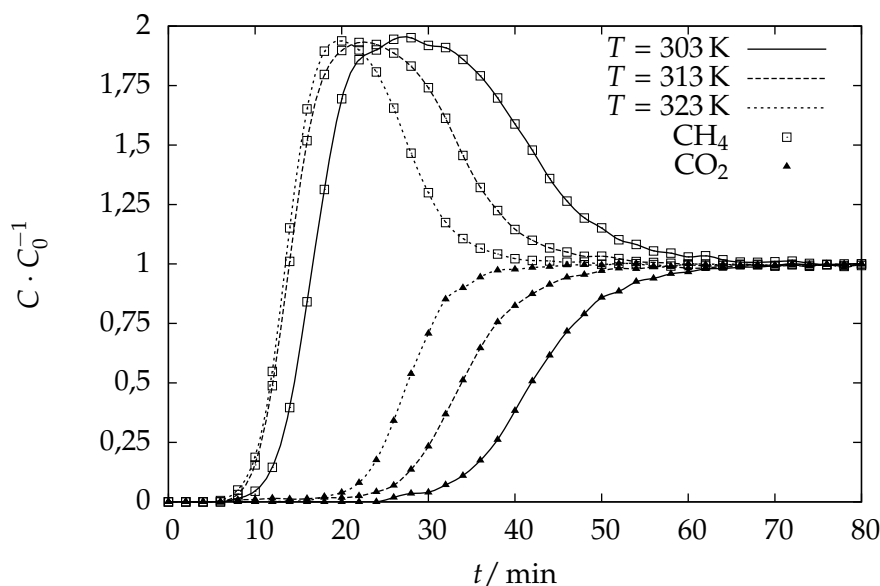


Abbildung 6.18: Durchbruchskurven der Methan / Kohlendioxid-Mischung an HKUST-1 bei unterschiedlichen Temperaturen.

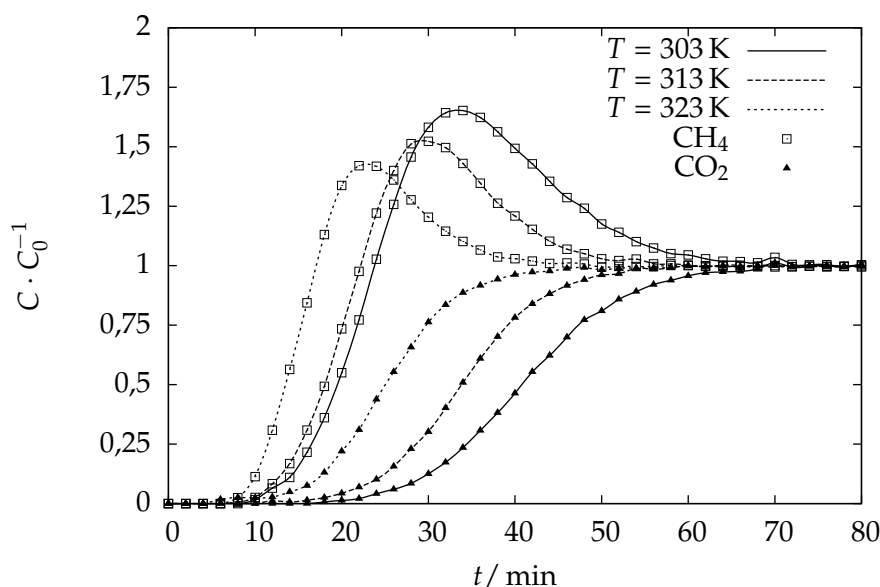


Abbildung 6.19: Durchbruchskurven einer Methan / Kohlendioxid-Mischung an MIL-53 (Al) bei unterschiedlichen Temperaturen.

### 6.3.5 Beladungen mit Kohlendioxid

Interessant sind nicht nur die Verläufe der aufgenommenen Durchbruchskurven, sondern die erhaltenen Durchbruchzeiten, die in Zusammenhang mit der Adsorptionskapazität stehen. Je größer der Zeitunterschied der zu trennenden Komponenten, umso größer ist die gewonnene Produktmenge. Als Referenzmaterialien wurden das Kohlenstoffmolekularsieb CMS3A und der Zeolith Li-LSX herangezogen. Die aufgenommenen Durchbruchskurven (s. Abbildung 6.20) zeigen ein hohes Trennpotential. Li-LSX übertrifft sogar das technisch eingesetzte Adsorbens CMS3A. Da das Kohlenstoffmolekularsieb nur für das Biogas-Upgrading Verwendung findet, wurde hier auf eine Adsorption mit der Rauchgasmodellmischung verzichtet. Für dieses gestellte Trennproblem existiert ein anderer Typ. Die Trennung anhand des Kohlenstoffmolekularsiebs erfolgt mit unterschiedlicher Adsorption der beiden Gase Methan und Kohlendioxid. Methan diffundiert schneller als Kohlendioxid durch das Adsorbens. Dadurch sind die Aufnahmeraten von Kohlendioxid kleiner als die von Methan. Im Gegensatz adsorbiert Li-LSX selektiv Kohlendioxid durch Physisorption.

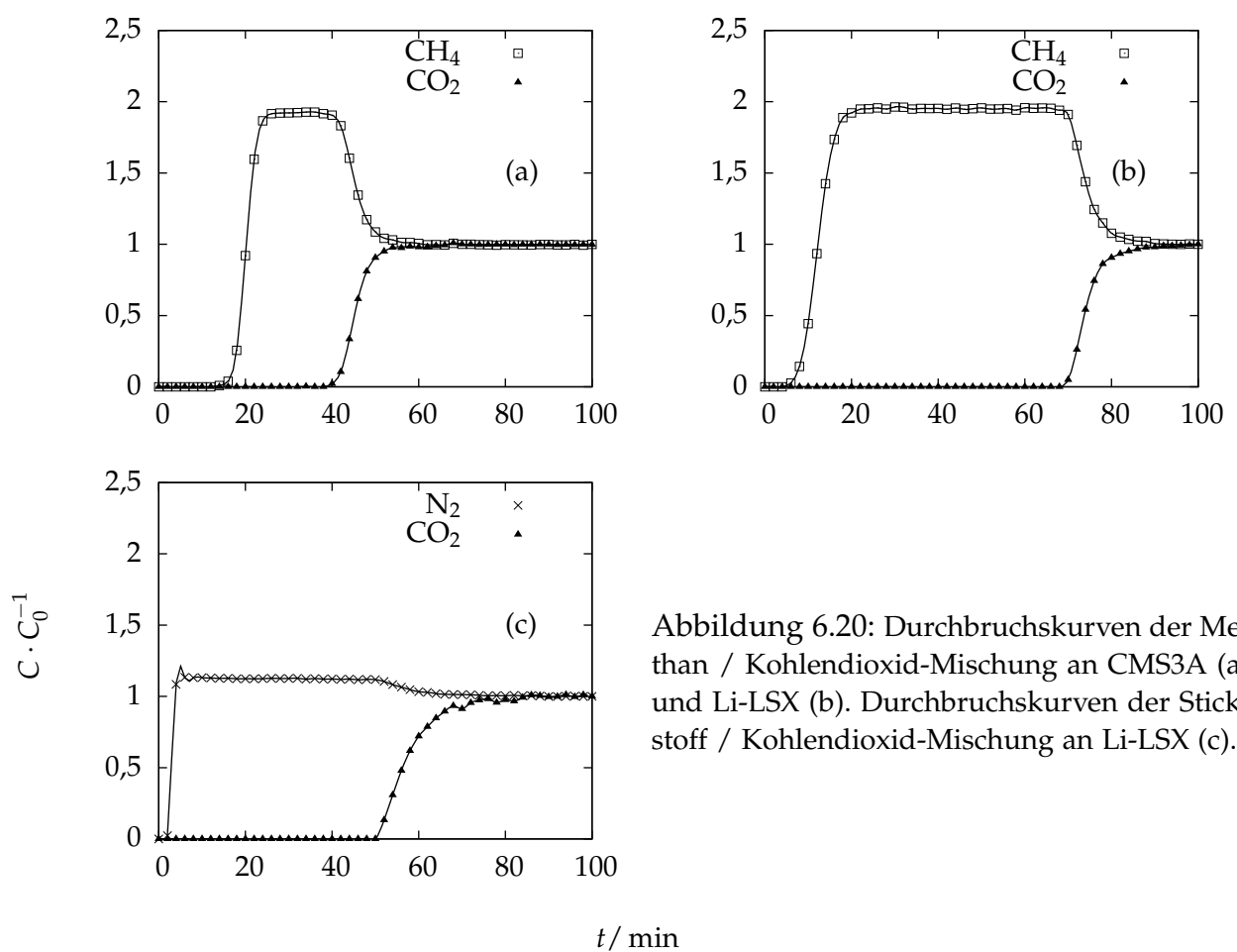


Abbildung 6.20: Durchbruchskurven der Methan / Kohlendioxid-Mischung an CMS3A (a) und Li-LSX (b). Durchbruchskurven der Stickstoff / Kohlendioxid-Mischung an Li-LSX (c).



Durch komplette Integration der gemessenen Durchbruchskurven konnten die Adsorptionskapazitäten und daraus die Trennfaktoren mit Hilfe der Eingangskonzentration bestimmt werden. Aus den Adsorptionsisothermen, unter Zuhilfenahme der Mehrkomponentenmodelle wie IAST sowie MULTI-LANGMUIR und MULTI-FREUNDLICH, konnten die Adsorptionsgleichgewichte für die Gasgemische berechnet werden. Der Vergleich zwischen Modell und Messung ist in Abbildung 6.21 wiedergegeben.

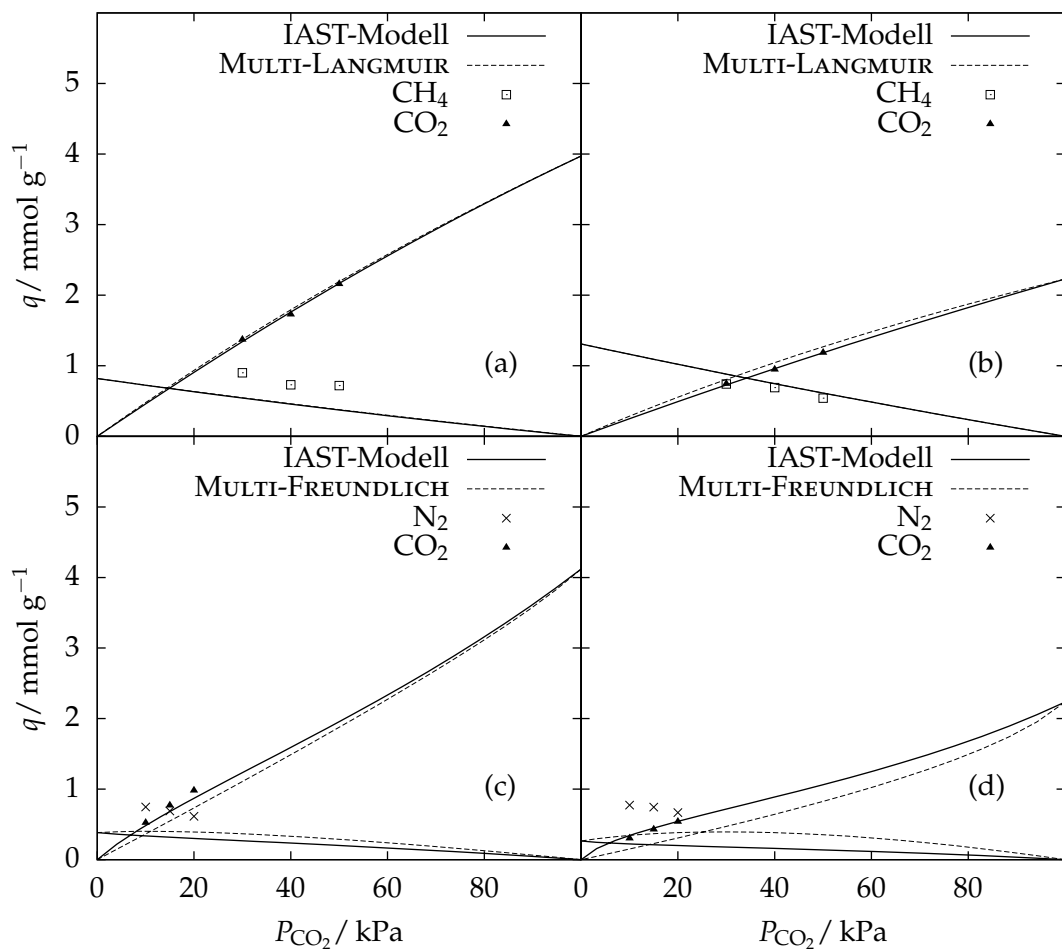


Abbildung 6.21: Vergleich der berechneten und der gemessenen Mehrkomponentenadsorptionsisothermen; (a) HKUST-1 (Methan / Kohlendioxid); (b) HKUST-1 (Stickstoff / Kohlendioxid); (c) MIL-53 (Al) (Methan / Kohlendioxid); (d) MIL-53 (Al) (Stickstoff / Kohlendioxid).

---

Aus dem Vergleich zwischen Modell und Messung ist ersichtlich, dass es Abweichungen in der Wiedergabe des Mehrkomponentengleichgewichts gibt. Das IAST-Modell gibt in allen Fällen eine präzisere Isotherme als die expliziten Lösungen der MULTI-LANGMUIR- und der MULTI-FREUNDLICH-Isotherme wieder. Des Weiteren beschreiben alle Modelle sehr gut die Adsorption von Kohlendioxid aus den Gasgemischen. Die größten Unterschiede ergeben sich bei der Rauchgasmodellmischung an MIL-53 (Al). Eine völlige Übereinstimmung aus dem thermodynamischen korrekt angewendeten MULTI-LANGMUIR- und dem IAST-Modell zeigt sich dagegen an MIL-53 (Al) mit Methan und Kohlendioxid. Alle berechneten Adsorptionskapazitäten und Trennfaktoren sind in Tabelle 6.7 und 6.8 zusammengefasst.

Tabelle 6.7: Ermittelte Beladungen und Trennfaktoren aus den gemessenen Durchbruchskurven für die Modellgasgemischungen von Bio- und Rauchgas an den in der vorliegenden Arbeit untersuchten MOFs.

HKUST-1					
$T / \text{K}$	$P_{\text{CH}_4} / \text{kPa}$	$P_{\text{CO}_2} / \text{kPa}$	$q_{\text{CH}_4} / \text{Gew.}\%$	$q_{\text{CO}_2} / \text{Gew.}\%$	$\alpha_{\text{CH}_4/\text{CO}_2}$
303	50	50	1,2	9,5	3
303	60	40	1,2	7,6	3,6
303	70	30	1,4	6	3,6
313	50	50	1	7,7	2,9
323	50	50	0,9	6,2	2,4
HKUST-1					
$T / \text{K}$	$P_{\text{N}_2} / \text{kPa}$	$P_{\text{CO}_2} / \text{kPa}$	$q_{\text{N}_2} / \text{Gew.}\%$	$q_{\text{CO}_2} / \text{Gew.}\%$	$\alpha_{\text{N}_2/\text{CO}_2}$
303	90	10	2,1	2,3	6,3
303	85	15	1,9	3,4	6,3
303	80	20	1,7	4,3	6,4
313	90	10	1,8	1,8	5,8
323	90	10	1,9	1,5	5,8
MIL-53 (Al)					
$T / \text{K}$	$P_{\text{CH}_4} / \text{kPa}$	$P_{\text{CO}_2} / \text{kPa}$	$q_{\text{CH}_4} / \text{Gew.}\%$	$q_{\text{CO}_2} / \text{Gew.}\%$	$\alpha_{\text{CH}_4/\text{CO}_2}$
303	50	50	0,9	5,2	2,2
303	60	40	1,1	4,2	2,1
303	70	30	1,2	3,3	2,3
313	50	50	0,4	4,3	3,5
323	50	50	0,6	3,2	1,9
MIL-53 (Al)					
$T / \text{K}$	$P_{\text{N}_2} / \text{kPa}$	$P_{\text{CO}_2} / \text{kPa}$	$q_{\text{N}_2} / \text{Gew.}\%$	$q_{\text{CO}_2} / \text{Gew.}\%$	$\alpha_{\text{N}_2/\text{CO}_2}$
303	90	10	2,2	1,3	3,5
303	85	15	2,1	1,9	3,2
303	80	20	1,9	2,4	3,2
313	90	10	2	1	2,9
323	90	10	2	0,8	2,4

Tabelle 6.8: Ermittelte Beladungen und Trennfaktoren aus den gemessenen Durchbruchskurven für die Modellgasgemischungen von Bio- und Rauchgas an den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Referenzmaterialien.

CMS3A					
$T / \text{K}$	$P_{\text{CH}_4} / \text{kPa}$	$P_{\text{CO}_2} / \text{kPa}$	$q_{\text{CH}_4} / \text{Gew.}\%$	$q_{\text{CO}_2} / \text{Gew.}\%$	$\alpha_{\text{CH}_4/\text{CO}_2}$
303	50	50	0,9	6	2,5
303	60	40	0,6	5,9	2,7
303	70	30	1,0	5,7	3
Li-LSX					
$T / \text{K}$	$P_{\text{CH}_4} / \text{kPa}$	$P_{\text{CO}_2} / \text{kPa}$	$q_{\text{CH}_4} / \text{Gew.}\%$	$q_{\text{CO}_2} / \text{Gew.}\%$	$\alpha_{\text{CH}_4/\text{CO}_2}$
303	50	50	0,5	11,2	7,5
303	60	40	1,1	10	8
303	70	30	1,1	12,4	9,9
Li-LSX					
$T / \text{K}$	$P_{\text{N}_2} / \text{kPa}$	$P_{\text{CO}_2} / \text{kPa}$	$q_{\text{N}_2} / \text{Gew.}\%$	$q_{\text{CO}_2} / \text{Gew.}\%$	$\alpha_{\text{N}_2/\text{CO}_2}$
303	90	10	1,5	5,2	19,7
303	85	15	2,0	6,5	12,1
303	80	20	1,8	7,6	10,5

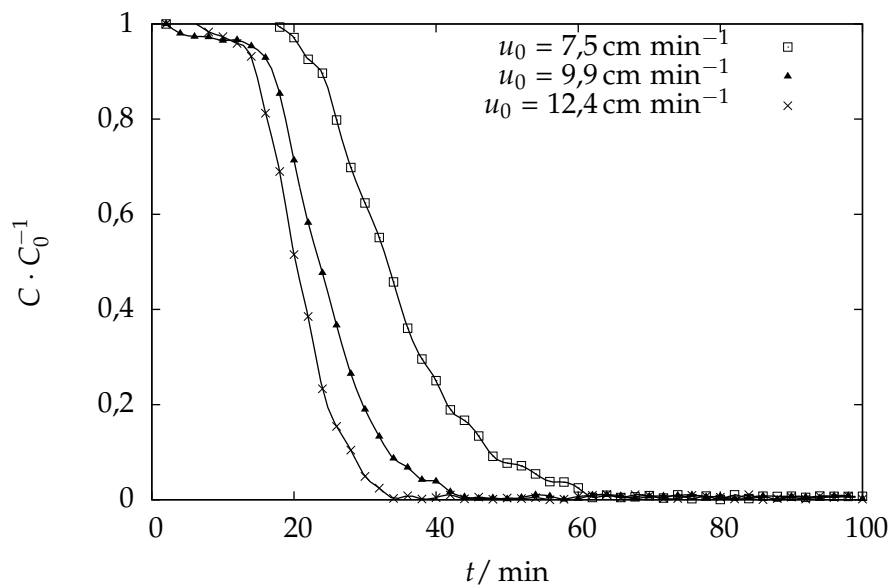
## 7 Desorption von Kohlendioxid

### 7.1 Isotherme Verdrängungsdesorption mit Stickstoff

Wie bei der thermischen Desorption und der Desorption durch Druckerniedrigung wird bei der Verdrängungsdesorption ebenso eine Verschiebung des Adsorptions-Gleichgewichts zu kleineren Beladungen begünstigt. In diesem Fall wird der Partialdruck durch das Spülgas erniedrigt. Ein weiterer Effekt ist der Austausch des Adsorbats mit dem Adsorptiv, das als Spülgas fungiert. Als Regenerationsmittel kommen fast ausschließlich heiße Gase zum Einsatz. Sie dienen in Prozessen der Entfernung von Wasser aus organischen Flüssigkeiten oder verflüssigten Gasen (Exsikkation). Für viele leichtflüchtige Schadstoffe ist die Heißgas-Desorption mit heißen Flüssigkeiten die einfachste Desorptionsvariante. Eine niedrige Adsorptionskapazität des Adsorbenten für ein Adsorptiv bedeutet eine niedrigere Effektivität in der Desorption. Meistens wird versucht, die Spülgasmenge möglichst gering zu halten, da ein hoher Anteil sich erheblich auf die Reinheit der zu desorbierten Komponente auswirkt und damit auch die Kosten pro Tonne Gas erhöht.

Stickstoff spielt wegen der einfachen technischen Bereitstellung in Desorptionsprozessen häufig eine Rolle als Regenerationsmittel und Inertgas. Isotherme Desorptionen durch Verdrängung sind in der Technik nur von Bedeutung, wenn das Regenerationsmittel sehr preisgünstig ist, z.B. Luft oder wenn die zu desorbierende Komponente beispielsweise in die Umwelt emittiert werden kann (Kohlendioxid aus dem Biogas-Upgrading).

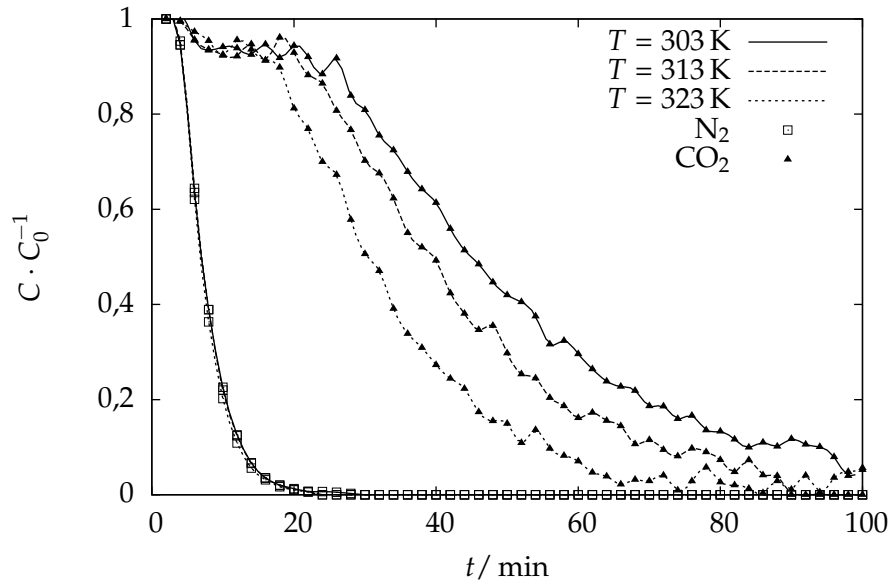
Zunächst soll die Einzelkomponentenadsorption an MOFs behandelt werden: Die Adsorption von Stickstoff an diesen Adsorbentien zeigt keine großen Adsorptionskapazitäten. Eine Vernachlässigung des Adsorptionsgleichgewichts führt zu einer formalen Adsorption von Kohlendioxid ohne jegliche Koadsorption. Diese Betrachtungsweise dient nur zu Modellierungszwecken der Desorption und hat vorerst keinen technischen Hintergrund. Den Einfluss der Fluidgeschwindigkeit kann der Abbildung 7.1 entnommen werden. Wie zu erwarten war, verläuft bei höheren Fluidgeschwindigkeiten die Desorption immer rascher.



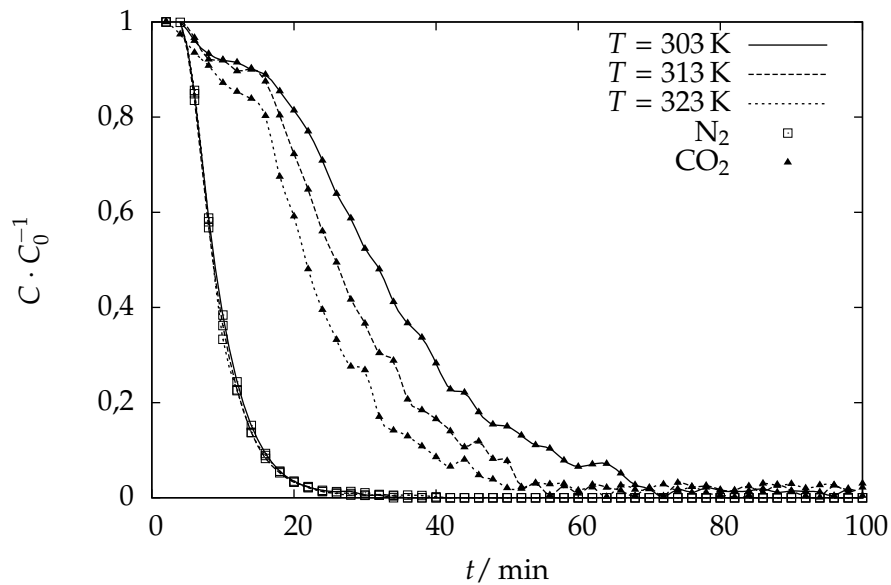
Abbildungung 7.1: Desorptionskurven mit Stickstoff als Verdrängungsmittel an MIL-53 (Al) in Abhängigkeit von der Fluidgeschwindigkeit.

## 7.2 Isotherme Verdrängungsdesorption mit Wasserstoff

Die Verdrängungsdesorptionen mit Wasserstoff ist in der Adsorptionstechnik, aufgrund des hohen Preises von Wasserstoff, uninteressant. Aufgrund der sehr geringen Wasserstoffadsorption, die in den meisten Fällen vernachlässigbar ist, kann das Modellsystem zur Desorption mit Wasserstoff als Verdrängungsgas untersucht werden. Es bestätigt sich die Annahme, dass geringe Adsorptionskapazitäten des Spülgases die Effektivität der Desorption mindern. Die Desorption von Kohlendioxid mit Wasserstoff als Verdrängungsgas verläuft viel langsamer als mit dem Verdrängungsgas Stickstoff. Wasserstoff besitzt neben Helium das kleinste Adsorptionsvermögen in porösen Materialien. Daher ist die Desorption von Kohlendioxid mittels Wasserstoff als Spülgas hier nur für Modellierungszwecke von Interesse. Die Desorption von Kohlendioxid und Stickstoff an HKUST-1 mit Wasserstoff, in Abhängigkeit verschiedener Temperaturen, ist in Abbildung 7.2 abgebildet. Stickstoff wird bei allen drei Temperaturen (303, 313 und 323 K) mit der gleichen Geschwindigkeit desorbiert. Hier hat die Temperatur offenbar keinen entscheidenden Einfluss auf die Desorption. Die geringen Adsorptionseenthalpien an HKUST-1 und MIL-53 (Al) (s. Abbildung 7.3) erlauben eine nahezu temperaturunabhängige Desorption.



Abbildungung 7.2: Desorptionskurven mit Wasserstoff an HKUST-1 bei unterschiedlichen Temperaturen.



Abbildungung 7.3: Desorptionskurven mit Wasserstoff als Spülgas von MIL-53 (Al) bei unterschiedlichen Temperaturen.

Ein ähnliches Verhalten ist auch bei der Desorption des Biogasmodellgemischs zu erkennen. Methan desorbiert von beiden MOFs fast ohne einen Einfluss der Temperatur (HKUST-1 s. Abbildung 7.4 und MIL-53 (Al) s. Abbildung 7.5). Ein weiteres Merkmal stellt die Beladung mit Kohlendioxid dar. Je größer sie ist, umso mehr Spülgas wird benötigt, um eine vollständige Desorption zu erzielen.

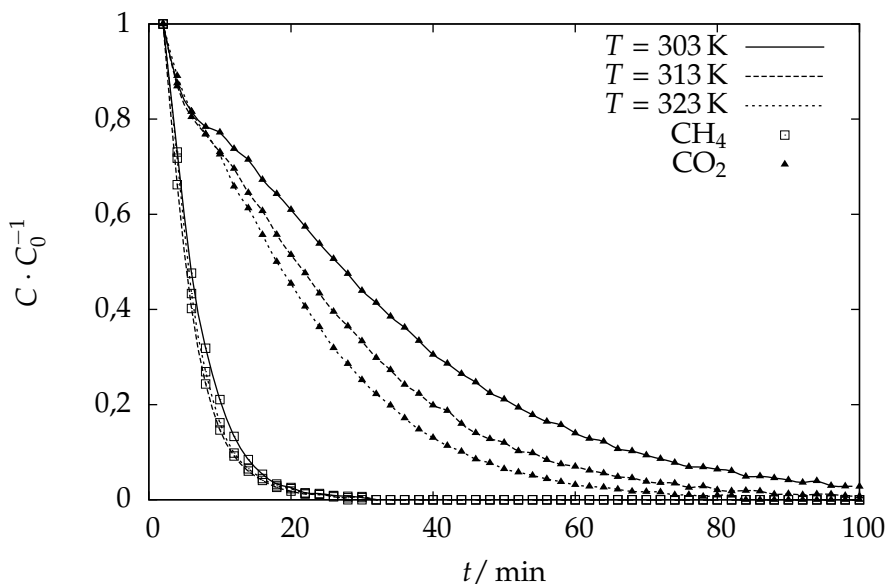


Abbildung 7.4: Desorptionskurven mit Wasserstoff als Spülgas von HKUST-1 bei unterschiedlichen Temperaturen.

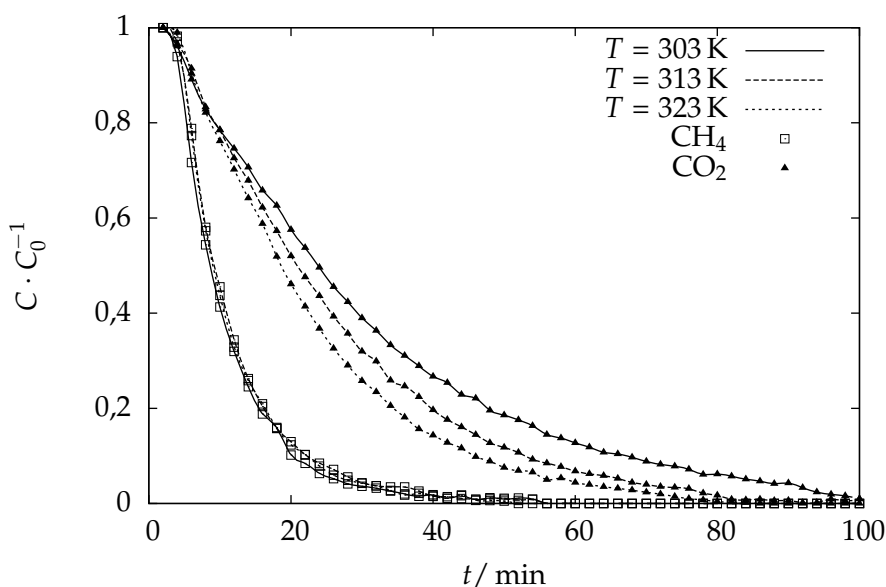


Abbildung 7.5: Einfluss der Temperatur auf die Desorptionskurven von MIL-53 (Al) mit Wasserstoff als Verdrängungsmittel.

Die beiden Referenzmaterialien CMS3A und Li-LSX zeigen sich recht unterschiedlich in ihrem Desorptionsverhalten. Die Ergebnisse der Verdrängungsdesorptionen mit Wasserstoff sind in Abbildung 7.6 gezeigt. CMS3A zeigt eine schwächere Affinität zu Kohlendioxid als Li-LSX. Die ermittelten AdsorptionSENTHALPIEN aus Kapitel 6



bestätigen dieses Verhalten. Der Zeolith wurde in der Feinreinigung von Permanentgasen patentiert, die mit Kohlendioxid verunreinigt sind [53].

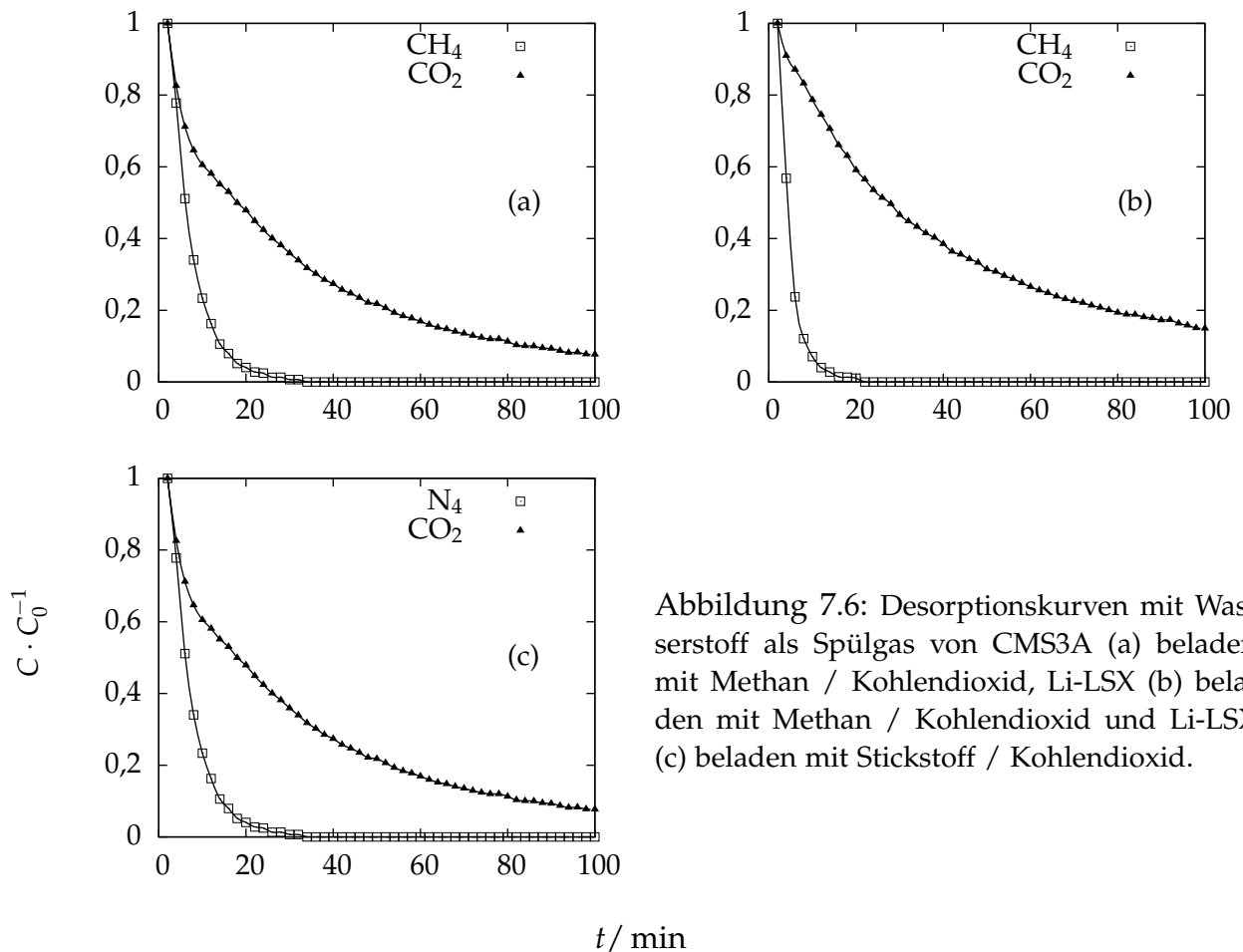


Abbildung 7.6: Desorptionskurven mit Wasserstoff als Spülgas von CMS3A (a) beladen mit Methan / Kohlendioxid, Li-LSX (b) beladen mit Methan / Kohlendioxid und Li-LSX (c) beladen mit Stickstoff / Kohlendioxid.

### 7.3 Reaktivierung und Rekonditionierung

Eine wichtige Eigenschaft eines Adsorbens ist die Wiederverwendbarkeit. Daher sollte das Adsorbens resistent gegenüber chemischen, mechanischen und thermischen Einfluss sein, um bei den Belastungen im Alltagsprozess keine Einbußen in der Adsorptionsfähigkeit zu erleiden. Langzeittests könnten Aufklärung zur Stabilität von MOFs bringen, sind aber bisher nicht in ausreichender Form durchgeführt worden. Einige dieser Materialien sind gegenüber Wasser chemisch nicht inert. Eine Protonierung der Carboxylgruppe in HKUST-1 führt zu einer Destabilisierung der porösen Struktur. Aus diesem Grunde muss eine sorgfältige Entfernung von Wasser aus dem System gewährleistet sein.

Die Arbeitsgruppe von WILLIS konnte zeigen, dass die Stabilität der MOFs gegenüber Wasser von der Stabilität der beteiligten SBUs abhängt [138]. MIL-53 (Al) und HKUST-1 zeigen neben MIL-101 (Cr) und ZIF-8 eine recht gute hydrothermale und

Tabelle 7.1: Beladungen und Trennfaktoren nach 10, 20 und 30 Zyklen (isotherme Adsorption/Desorption) an MIL-53 (Al).

Anzahl der Zyklen	10	20	30
$q_{\text{CH}_4}$ / Gew.-%	0,9	0,8	1,1
$q_{\text{CO}_2}$ / Gew.-%	5,2	4,9	6,1
$\alpha_{\text{CH}_4, \text{CO}_2}$	2,2	2,2	2,0

thermische Stabilität in heißem Wasserdampf. Die Ergebnisse der Thermogravimetrie aus Kapitel 5 ergeben eine hohe thermische Belastbarkeit von MIL-53 (Al). Dieses Adsorbens zeigt vielversprechende Eigenschaften, die interessant für eine technische Anwendung wären. Die Ergebnisse der Adsorption / Desorptions-Zyklen mit MIL-53 (Al) und dem Biogasmodellgemisch zeigen ein zeitlich konstantes Adsorptionsverhalten. Die Desorption wurde thermisch bei 373 K mit dem Spülgas Wasserstoff durchgeführt. Nach 30 Zyklen zeigte sich keine signifikante Veränderung des Trennfaktors (s. Tabelle 7.1). Somit ist eine reversible Adsorption und Desorption von MIL-53 (Al) im Hinblick auf eine technische Applikation vorstellbar.

## 8 Modellierung der Durchbruchskurven

### 8.1 Modellierung nach Rosen

Um eine Vergleichbarkeit für die erstellten Modelle zu erhalten, wurde die analytische Lösung der Massenbilanz von ROSEN herangezogen (s. Kapitel 3). Die Bedingungen der isothermen Prozessführung können mit dem ROSEN-Modell für die verwendete Versuchsanordnung als erfüllt angesehen werden. Die Lösung des Integrals aus Gleichung 3.39 konnte numerisch mittels einer in C-Programm implementierten GAUSS-Quadratur erhalten werden. Für die Berechnung der ROSEN-Durchbruchskurven müssen zunächst drei Parameter ermittelt werden. Neben der Steigung  $\partial q^*/\partial C$  der Adsorptionsisothermen sind der effektive Diffusionskoeffizient  $D_e$  und der Filmdiffusionsparameter  $v$  zu bestimmen. Um den Wert des Parameters  $v$  abschätzen zu können, wurde eine Analyse des ROSEN-Modells mit unterschiedlichen Werten durchgeführt, die in Abbildung 8.1 veranschaulicht sind. Ein höherer Wert von  $v$  verbreitert die Durchbruchskurve und lässt sie schneller durchbrechen. Dies ist einhergehend mit der Vorstellung, dass Adsorption durch den Film einer kleineren Geschwindigkeitsrate unterliegt.

Die berechneten Profile in Abhängigkeit des Filmdiffusionsparameters ( $v > 0$ ) passen nicht zu den experimentell vermessenen Durchbruchskurven. Daher wurden die Simulationen mit dem ROSEN-Modell mit einem Wert von  $v = 0$  durchgeführt.

Die Lösung von ROSEN setzt eine lineare Adsorptionsisotherme voraus, die aber in der Adsorption von Kohlendioxid an den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten MOFs nicht gegeben ist. Das Durchbruchverhalten ist damit nicht von der Eingangskonzentration  $C_0$  des Adsorptivs abhängig. Die nichtlinearen Adsorptionsisothermen von Kohlendioxid an MOFs können durch die LANGMUIR sowie die FREUNDLICH-Isotherme wiedergegeben werden. Für LANGMUIR-Isothermen lässt sich aus dem Produkt der Sättigungskonzentration  $C_{\mu s}$  und der Affinitätskonstanten  $b(T)$  die HENRY-Konstante  $K_H$  bestimmen. Hier wurde durch eine lineare Regression im niedrigen Druckbereich der Adsorptionsisothermen die HENRY-Konstante  $K_H$  erhalten. Der effektive Diffusionskoeffizient  $D_e$  wurde als variabler Parameter an die Messung angepasst. Der Vergleich zwischen den simulierten und den gemessenen Durchbruchskur-

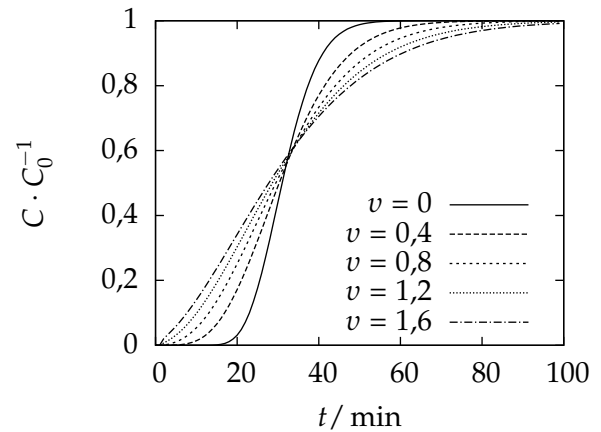


Abbildung 8.1: ROSEN-Modell in Abhängigkeit des Filmdiffusionsparameters.

ven ist in Abbildung 8.2 dargestellt. Die Grafik zeigt die Adsorption von Kohlendioxid mit Stickstoff als inerte Komponente in Abhängigkeit von der Fluidgeschwindigkeit. Soweit stimmen die Simulationen sehr gut mit den experimentell ermittelten Daten überein.

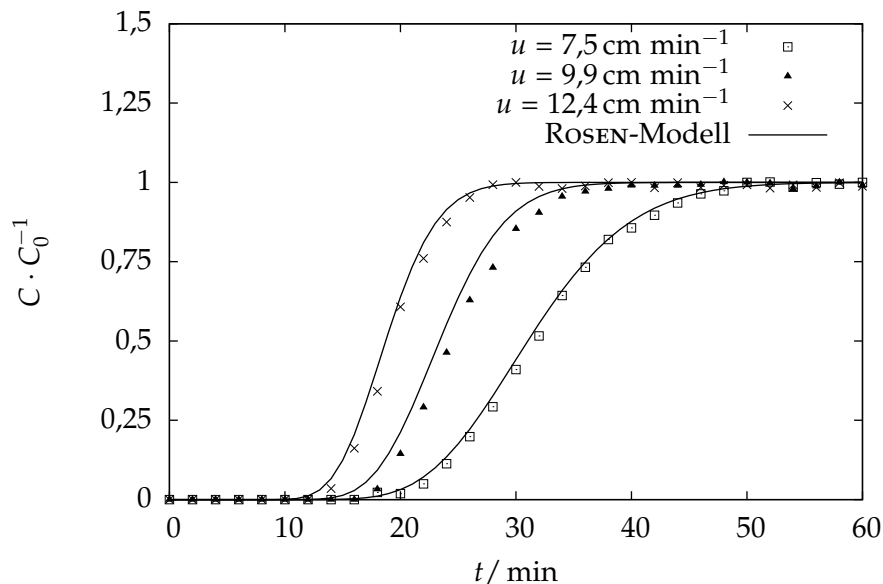


Abbildung 8.2: Simulationen mit dem ROSEN-Modell ( $D_e = 7,03 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) für die Einzelkomponentenadsorption von Kohlendioxid im Gemisch mit Stickstoff an MIL-53 (Al).

## 8.2 Modellierung mit dem Gleichgewichtsmodell

Das zunächst einfachste Modell, das die Adsorption beschreibt, ist das Gleichgewichtsmodell. Es basiert auf der Vernachlässigung jeglicher Massentransportwiderstände. Daher wird das Adsorptionsgleichgewicht in jedem Punkt des Festbettadsorbers sofort erreicht. Dieses Modell entspricht nicht den realen Bedingungen. Es liefert jedoch nützliche Information über das Durchbruchkurvenprofil, das durch die Form und den Typ der Adsorptionsisothermen bestimmt wird.

Es wird eine einzige Komponente betrachtet, die in einer geringen Konzentration im Feed enthalten ist: Durch die Adsorption wird die Fluidgeschwindigkeit daher nicht beeinträchtigt. Die Massenbilanz des Festbetts für diese einzelne Komponente kann dem Kapitel 3 entnommen werden. Die Anfangs- und Randbedingungen für das Lösen dieser partiellen DGL werden an die folgenden Bedingungen geknüpft:

- *Das Festbett ist frei von jeglichem Adsorbat*
- *Die Eingangskonzentration des Fluids ist zeitlich konstant*
- *Das austretende Fluid ist in der Konzentration konstant*

Dadurch ergeben sich die Anfangs- und Randbedingungen:

$$C(z, t)|_{z=0} = C_0; \quad C(z, t)|_{t=0} = 0. \quad (8.1)$$

Aus praktischen Gründen ist es sinnvoll, die Intervalle der verwendeten Domänen  $t$  und  $z$  in dimensionslose Größen zu überführen. In den meisten Fällen umfasst der Wertebereich alle Werte zwischen Null und Eins. Mit der Einführung neuer Variablen des Orts  $\bar{z}$  und der Zeit  $\bar{t}$  lassen sich über die Beziehungen  $\bar{z} = z/L \in [0, 1]$  und  $\bar{t} = ut/L \in [0, \infty]$  neue Anfangs- und Randbedingungen formulieren:

$$C(\bar{z}, \bar{t})|_{\bar{z}=0} = C_0; \quad C(\bar{z}, \bar{t})|_{\bar{t}=0} = 0. \quad (8.2)$$

Die neu definierte Massenbilanz im Festbett ist eine partielle DGL, die die Durchbruchkurve einer Einzelkomponentenadsorption mit dem Gleichgewichtsmodell wiedergibt:

$$\frac{\partial C}{\partial \bar{t}} + \frac{u}{1 + v \left( \frac{dq^*}{dC} \right)} \frac{\partial C}{\partial \bar{z}} = 0, \quad (8.3)$$

mit dem Faktor  $v = (1 - \epsilon) / \epsilon$ . Die Ableitung  $\partial q^* / \partial C$  ist für eine HENRY-Isotherme gleich Null. Somit beschreibt das Modell die Wanderung der Konzentrationsfront in Form einer Stoßwelle mit der Geschwindigkeit  $u$  durch die Adsorbierenschicht. Die mittels der FV-Theorie (s. Appendix Numerische Methoden) errechnete allgemeine Lösung ist in Abbildung 8.3 veranschaulicht. Die implementierte *Flux-Limiter*-Methode erlaubt eine exakte Beschreibung der Diskontinuität.

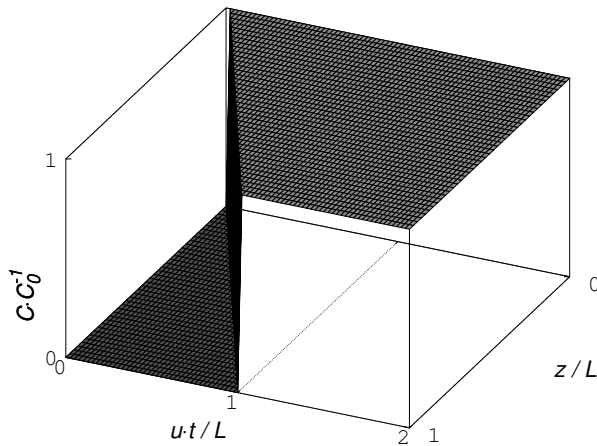


Abbildung 8.3: Numerische Lösung von  $C(\bar{z}, \bar{t})$  mit  $\bar{z} = L/z$  und  $\bar{t} = ut/L$  für das Gleichgewichtsmodell mit einer HENRY-Isotherme.

Für die Adsorption von Kohlendioxid aus einem Stickstoffstrom (Rauchgasmodellmischung) wurden Durchbruchkurven an dem Adsorbens MIL-53 (Al) in Abhängigkeit der Fluidgeschwindigkeit simuliert (s. Abbildung 8.4). Die austretenden Adsorptionsfronten zeigen einen etwas weichen Übergang als die Durchbruchkurve der

HENRY-Isotherme der allgemeinen Lösung. Die Ableitung  $\partial q^*/\partial C$  ist beispielweise für eine LANGMUIR-Isotherme:

$$\frac{\partial q^*}{\partial C} = \frac{C_{\mu,s}b}{(1 + bC)^2}. \quad (8.4)$$

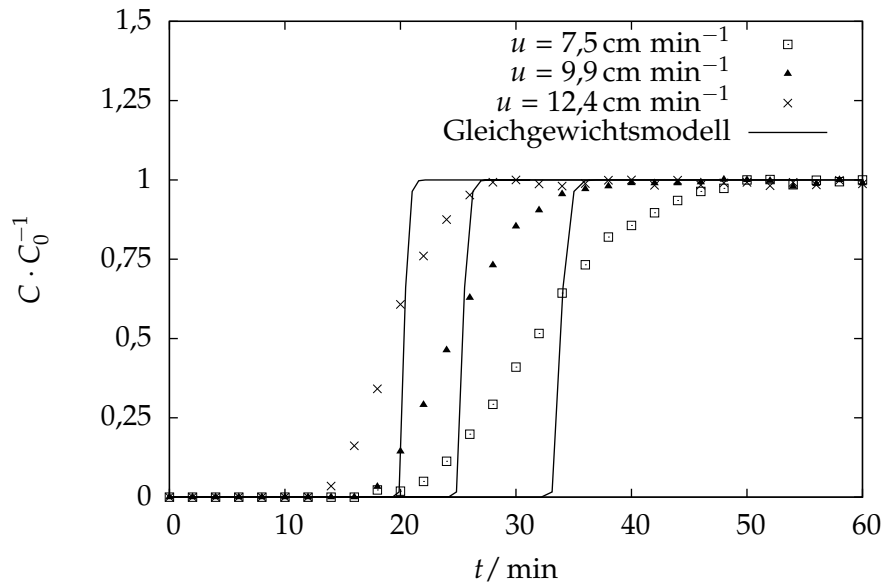


Abbildung 8.4: Simulationen mit dem Gleichgewichtsmodell für die Adsorption von der Einzelkomponente Kohlendioxid aus einer Mischung mit Stickstoff an MIL-53 (Al).

Des Weiteren wird die von HELFFERICH dargelegte Mehrkomponentenadsorption mit dem Gleichgewichtsmodell betrachtet. Es ergeben sich für zwei Komponenten zwei partielle DGL, die miteinander gekoppelt sind:

$$\frac{\partial C_1}{\partial \bar{z}} + \frac{\partial C_1}{\partial \bar{t}} + v \left( \frac{\partial f_1}{\partial C_1} \frac{\partial C_1}{\partial \bar{t}} + \frac{\partial f_1}{\partial C_2} \frac{\partial C_2}{\partial \bar{t}} \right) = 0 \quad (8.5)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial \bar{z}} + \frac{\partial C_2}{\partial \bar{t}} + v \left( \frac{\partial f_2}{\partial C_1} \frac{\partial C_1}{\partial \bar{t}} + \frac{\partial f_2}{\partial C_2} \frac{\partial C_2}{\partial \bar{t}} \right) = 0,$$

mit der Funktion  $f_i$  der Adsorptionsisotherme  $q_i^* = f_i(C_1, C_2, \dots, C_m)$  für mehrere Komponenten. Die Anfangs- und Randbedingungen sind die gleichen, wie sie für die Einzelkomponentenadsorption verwendet wurden. Die Ableitungen der Funktion  $f_i$  für die MULTI-LANGMUIR-Isotherme sind:

$$\frac{\partial f_1}{\partial C_1} = \frac{C_{1\mu,s}b_1(1 + b_2C_2)}{(1 + b_1C_1 + b_2C_2)^2} \quad (8.6)$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial C_2} = \frac{C_{1\mu,s}b_1b_2C_1}{(1 + b_1C_1 + b_2C_2)^2}$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial C_2} = \frac{C_{2\mu,s} b_2 (1 + b_1 C_1)}{(1 + b_1 C_1 + b_2 C_2)^2}$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial C_1} = \frac{C_{2\mu,s} b_2 b_2 C_2}{(1 + b_1 C_1 + b_2 C_2)^2}.$$

Die Lösungen der zwei partiellen DGL können mit Hilfe des GODUNOV-Splittings unter der Anwendung des FV-Verfahrens mittels *Flux-Limiter* berechnet werden (s. Anhang). In Abbildung 8.5 sind die berechneten Lösungen in Abhängigkeit der Fluidgeschwindigkeit, der Schütthöhe, der Eingangskonzentration und der Temperatur für das Biogasmodellgemisch an MIL-53 (Al) dargestellt.

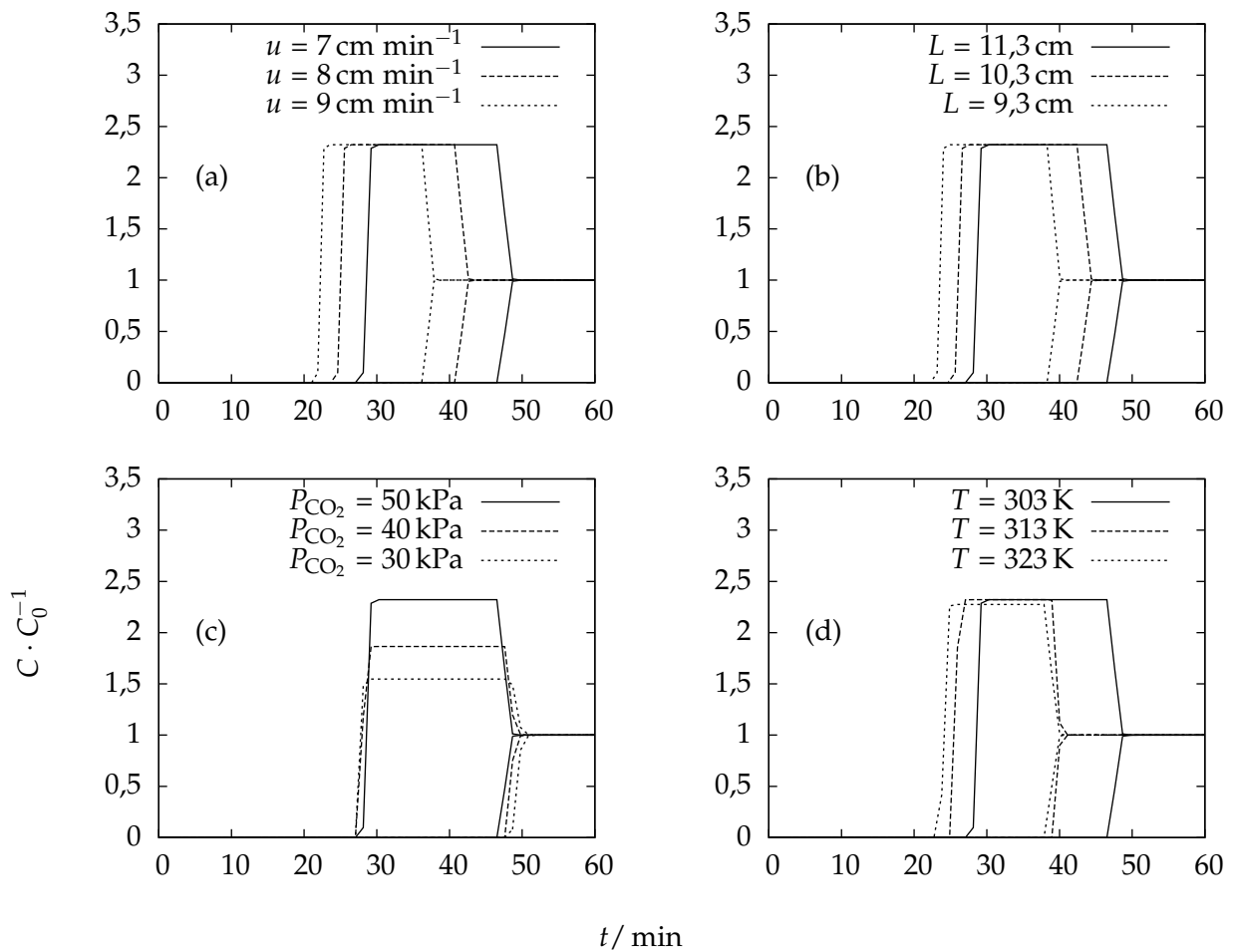


Abbildung 8.5: Simulationen mit dem Gleichgewichtsmodell in Abhängigkeit der Variablen für MIL-53 (Al): (a) Fluidgeschwindigkeit; (b) Schütthöhe; (c) Eingangskonzentration; (d) Temperatur.

Das Gleichgewichtsmodell gibt den Verlauf der Durchbruchkurven in Abhängigkeit der ausgewählten Variablen sehr gut wieder. Da dieses Modell den Massentransport im Partikel vernachlässigt, können die berechneten Profile keine realen Durch-

bruchskurven wiedergeben. Interessanterweise zeigt sich der Einfluss der Eingangskonzentration auf die Stärke der Ausbildung des Roll-Up-Effekts. Der Vergleich zwischen Simulation und Messung zeigt erwartungsgemäß die gleichen Gesetzmäßigkeiten und den starken Einfluss der Massentransportwiderstände auf das Durchbruchverhalten.

### 8.3 Modellierung mit dem LDF-Modell

#### 8.3.1 Simulation der Einzelkomponentenadsorption

Aus den vorigen Abschnitt ist ersichtlich, dass die simulierten Durchbruchskurven mit dem Gleichgewichtsmodell die experimentell bestimmten Durchbruchskurven nicht exakt wiedergeben können. Daher darf der Massentransportwiderstand in Partikeln der Schüttung unter den gegebenen Voraussetzungen nicht vernachlässigt werden. Eine Abhilfe schafft hier die LDF-Approximation. Es ist ein einfaches Modell zur Beschreibung des Massentransportwiderstands in einem homogenen Partikel des betrachteten Adsorbens. Für die Berechnung der Durchbruchkurve wurde die folgende Massenbilanz genommen:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \bar{t}} + \frac{\partial u C_i}{\partial \bar{z}} + v \frac{\partial \bar{q}}{\partial \bar{t}} = 0, \quad (8.7)$$

mit

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial \bar{t}} = k_i (q^* - \bar{q})$$

und  $q^* = q(C)$ , die aus der Adsorptionsisothermen bestimmbar ist. Die Adsorption einer einzigen Komponente kann mit diesen zwei partiellen DGL beschrieben werden. Für jede weitere Komponente kommen zwei DGL hinzu. Hier wurde die Simulation mit dem LDF-Modell mit ein und zwei Komponenten durchgeführt. Daher musste ein System mit bis zu vier gekoppelten DGL numerisch gelöst werden. Die Anfangs- und Randbedingungen sind identisch mit denen des Gleichgewichtsmodells. Die adsorbierte Menge kann durch die Anfangsbedingung mit

$$q^* (\bar{z}, \bar{t})|_{\bar{t}=0} = 0 \quad (8.8)$$

angegeben werden. Eine allgemeine numerische Lösung  $C(\bar{z}, \bar{t})$  ist in Abbildung 8.6 dargestellt. Das Modell beschreibt die propagierende Welle mit einem Übergang, der durch Diffusion gekennzeichnet ist.



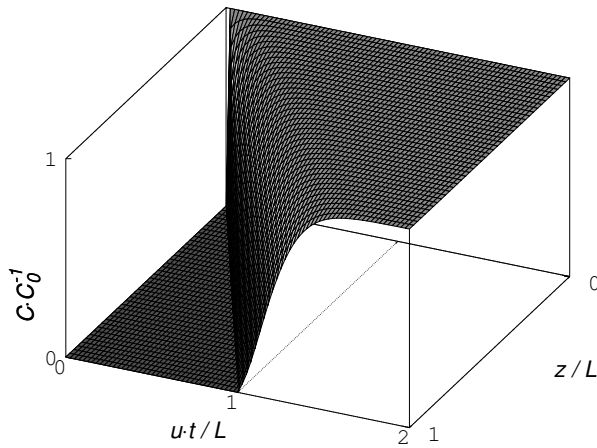


Abbildung 8.6: Numerische Lösung von  $C(\bar{z}, \bar{t})$  mit  $\bar{z} = L/z$  und  $\bar{t} = ut/L$  für das LDF-Modell mit HENRY-Isotherme.

Mit zwei Komponenten ergeben sich zwei Kurven. Die leichter adsorbierte Komponente bricht schneller durch und reichert sich im Fluidstrom an (Roll-Up-Effekt). Dieser Effekt zeigt sich in der numerischen Lösung (s. Abbildung 8.7).

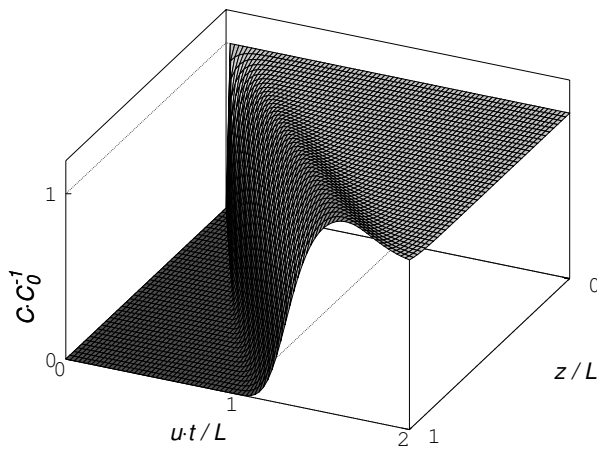


Abbildung 8.7: Roll-Up-Effekt der schwach adsorbierenden Komponente  $C(\bar{z}, \bar{t})$  mit  $\bar{z} = L/z$  und  $\bar{t} = ut/L$  für das LDF-Modell mit LANGMUIR-Isotherme.

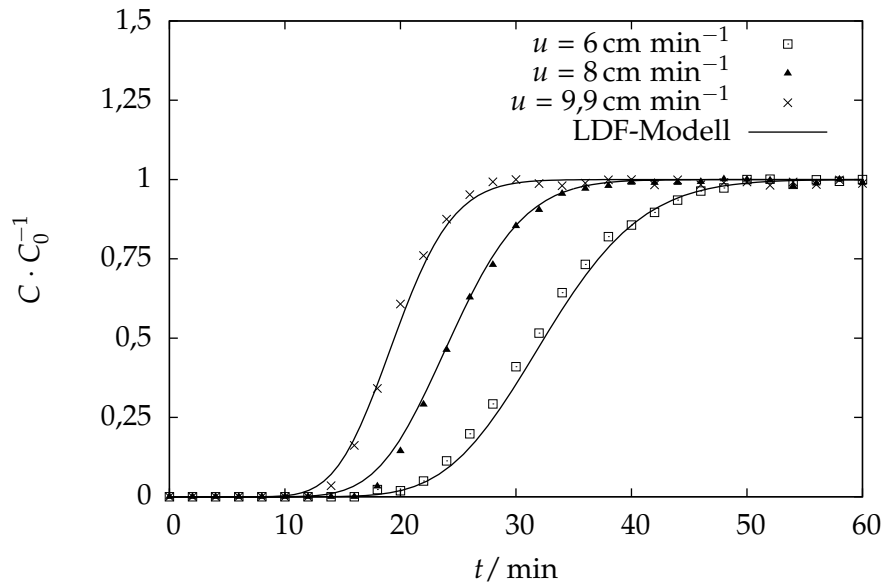


Abbildung 8.8: Simulationen mit dem LDF-Modell der Einzelkomponentenadsorption von Kohlendioxid aus einem Gemisch mit Stickstoff an MIL-53 (Al) ( $k_{p,\text{CO}_2} = 0,03 \text{ s}^{-1}$ ).

Um den Effekt der Filmdiffusion zu untersuchen, wurden Durchbruchkurven mit Kohlendioxid in Stickstoff an MIL-53 (Al) in Abhängigkeit der Fluidgeschwindigkeit gemessen. Diese wurden mit den simulierten Durchbruchkurven (LDF-Modell) verglichen. Abbildung 8.8 zeigt die simulierten und die gemessenen Durchbruchkurven. Alle Kurven wurden mit einem konstanten Massentransportkoeffizienten berechnet. Die Filmdiffusion hängt maßgeblich von der Fluidgeschwindigkeit ab, da der Stofftransport durch Diffusion abhängig von der Dicke des gebildeten Films ist. Durch die Analyse des LDF-Parameters mit unterschiedlichen Fluidgeschwindigkeiten und unter Verwendung eines einzelnen Parameters ergibt sich keine Änderung des Durchbruchkurvenprofils. Somit hat die Filmdiffusion durch die Grenzschicht in dem hier gezeigten Versuchsaufbau einen geringen Einfluss auf den Adsorptionsprozess.

### 8.3.2 Simulation der Zweikomponentenadsorption

Die Simulation einer Zweikomponentenadsorption gestaltet sich als schwieriger, da bei Einzelkomponenten das Gleichgewicht der adsorbierten Phase genau durch die Adsorptionsisotherme festgelegt ist. Um gute Simulationsergebnisse zu erzielen, sind exakte Daten des Gleichgewichts über alle adsorbierten Phasen notwendig.

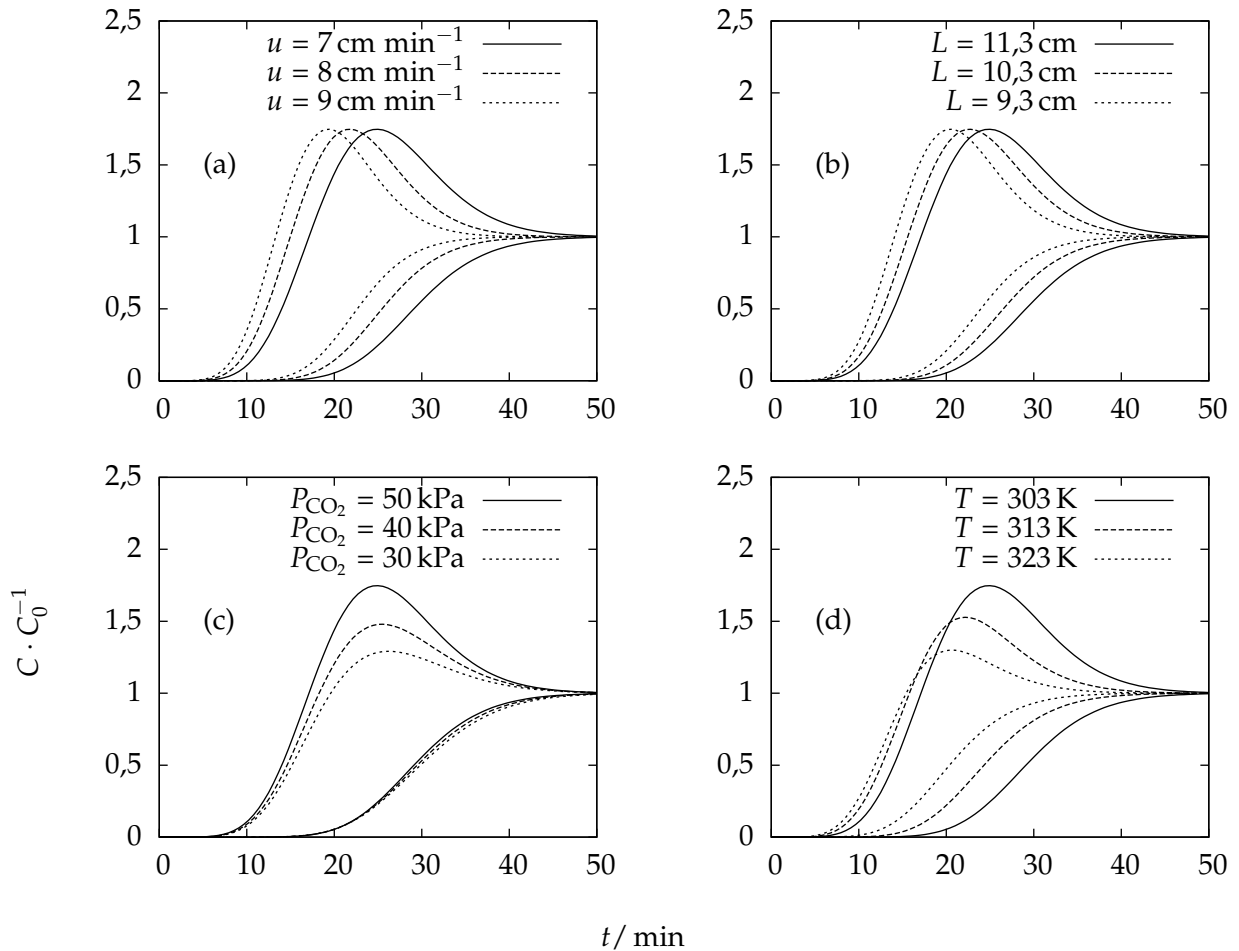


Abbildung 8.9: Simulationen mit dem LDF-Modell (MULTI-LANGMUIR) an MIL-53 (Al) mit dem Gasmisch Methan / Kohlendioxid in Abhängigkeit der Variablen: (a) Fluidgeschwindigkeit; (b) Schütthöhe; (c) Eingangskonzentration; (d) Temperatur;  $k_{p,\text{CH}_4} = k_{p,\text{CO}_2} = 0,023 \text{ s}^{-1}$ .

Die Messung einer binären Adsorptionsisothermen erfordert einen enormen technischen Aufwand. In der Regel werden indirekte Methoden angewendet. Eine Möglichkeit zur Bestimmung des Mehrkomponentengleichgewichts besteht in der Messung von Durchbruchkurven. Durch vollständige Integration der erhaltenen Durchbruchkurven können die adsorbierten Stoffmengen ermittelt werden. Zur Vorhersage des Mehrkomponentengleichgewichts wurde das IAST-Modell angewendet. Jedoch war auch durch dessen Nutzung eine Integration des Spreitungsdrucks mittels GAUSS-Quadratur in den Fällen der Adsorption von Kohlendioxid an Li-LSX unzureichend. Dort konnten die Berechnungen aufgrund des Auftretens von Oszillationen in der numerischen Lösung nicht durchgeführt werden. In Analogie zu dem MULTI-LANGMUIR-Modell wurde die SIPS-Gleichung für eine Mehrkomponentenadsorption erweitert (s. Gleichung 3.9). Die Simulationen mit dem LDF-Modell an MIL-53 (Al) mit dem Biogasmodellgemisch sind in Abbildung 8.9 abgebildet.

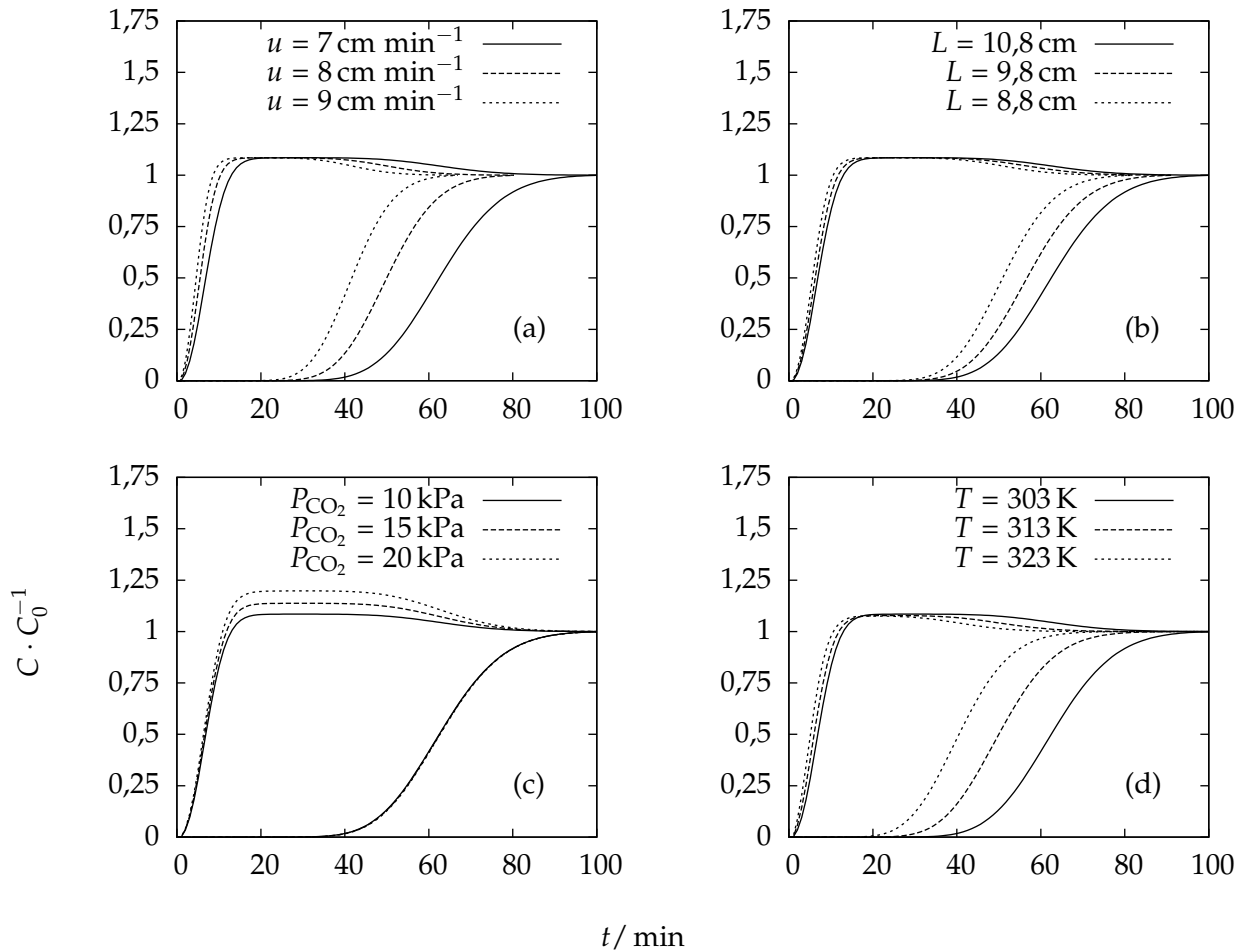


Abbildung 8.10: Simulationen mit dem LDF-Modell (MULTI-FREUNDLICH) an HKUST-1 mit dem Gasgemisch Stickstoff / Kohlendioxid in Abhängigkeit der Variablen: (a) Fluidgeschwindigkeit; (b) Schütthöhe; (c) Eingangskonzentration; (d) Temperatur;  $\alpha_{12} = 10$ ,  $k_{p,N_2} = 0,028 \text{ s}^{-1}$ ;  $k_{p,CO_2} = 0,015 \text{ s}^{-1}$ .

Die Simulationen zeigen breite Durchbruchkurven, die vor allem durch die Adsorptionsisothermen bestimmt werden. Geringe Steigungen in den Adsorptionsisothermen ergeben Durchbruchkurven mit einer geringen Steilheit. Lineare HENRY-Isothermen neigen zur Abflachung in Durchbruchkurven. Dieses Verhalten ist für eine technische Umsetzung einer Trennung von Methan und Kohlendioxid eher ungünstig. Um diesem entgegenzuwirken, wäre eine hohe Fluidgeschwindigkeit vorteilhaft. Aus der Abbildung 8.9 (a) kann eine Steigerung des Roll-Up-Effekts beobachtet werden. Adsorptionsisothermen von Stickstoff zeigen eher einen Verlauf einer Adsorptionsisotherme vom Typ III, wodurch sich auch die Form der zugehörigen Durchbruchkurve ändert. In der Abbildung 8.10 ist ein zunächst sehr steiler Anstieg mit einer anschließenden Abflachung ersichtlich. Der Beladungsunterschied der beiden Gase ist hier besonders groß. So ergeben sich höhere Trennfaktoren, die eine gute Trennleistung erwarten lassen.

Ein Vergleich zwischen den simulierten und den gemessenen Durchbruchkurven kann der Abbildung 8.11 entnommen werden. Hier zeigen sich im Allgemeinen gute Übereinstimmungen zwischen dem Modell und der Messung. Eine gute Wiedergabe der experimentellen Daten mit dem Modell ist nur durch die exakte Kenntnis des Adsorptionsgleichgewichts möglich. Im Falle von MIL-53 (Al) (Methan / Kohlendioxid) und HKUST-1 (Stickstoff / Kohlendioxid) zeigen die Adsorptionsgleichgewichte eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. Anders sieht es bei MIL-53 (Al) (Stickstoff / Kohlendioxid) und HKUST-1 (Methan / Kohlendioxid) aus. Hier werden die Adsorptionsgleichgewichte unzureichend beschrieben. In allen simulierten Durchbruchkurven stimmen die Profile mit den gemessenen Kurven gut überein.

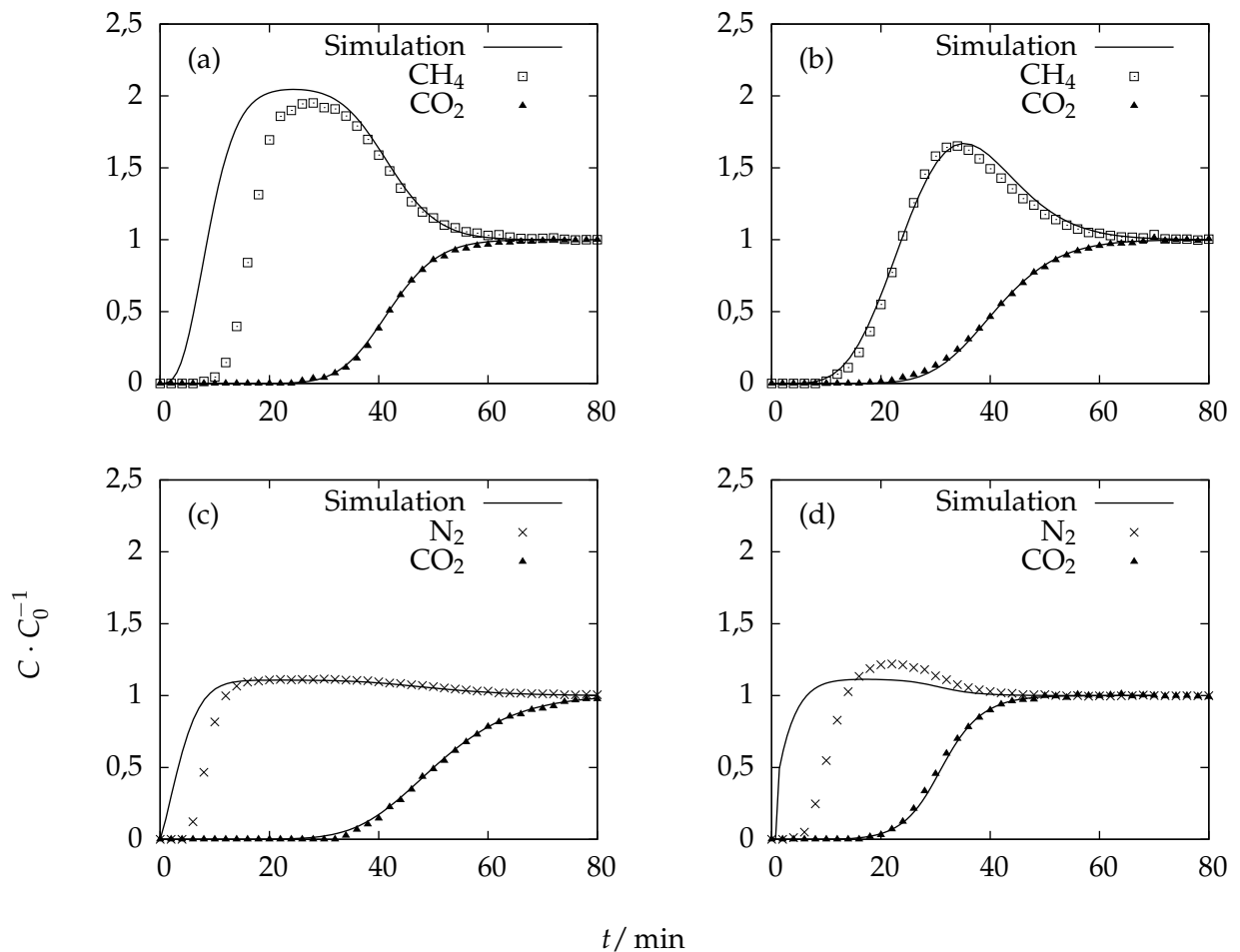


Abbildung 8.11: Vergleich zwischen simulierten (IAST-Modell) und gemessenen Durchbruchkurven: (a) und (b) HKUST-1; (c) und (d) MIL-53 (Al).

In der Abbildung 8.12 sind die relativen Konzentrationen in der adsorbierten fluiden Phase des Festbetts aus den Simulationen der Abbildung 8.11 dargestellt. Da die Konzentrationen in der fluiden Phase mit der adsorbierten Phase in engem Zu-

sammenhang über die gegebene Adsorptionsisotherme stehen, verhalten sich beide Durchbruchkurven ähnlich. Aufgrund des Massentransportwiderstands, folgt die Entwicklung der Konzentrationen der fluiden Phase der der adsorbierten Phase mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung. Sind die Werte des Massentransportkoeffizienten hoch, so ist eine kleine zeitliche Verzögerung zu beobachten. In Systemen mit keinem Massentransportwiderstand wie z.B. dem Gleichgewichtsmodell, sind die Konzentrationen in der fluiden Phase mit der in der adsorbierten Phase identisch.

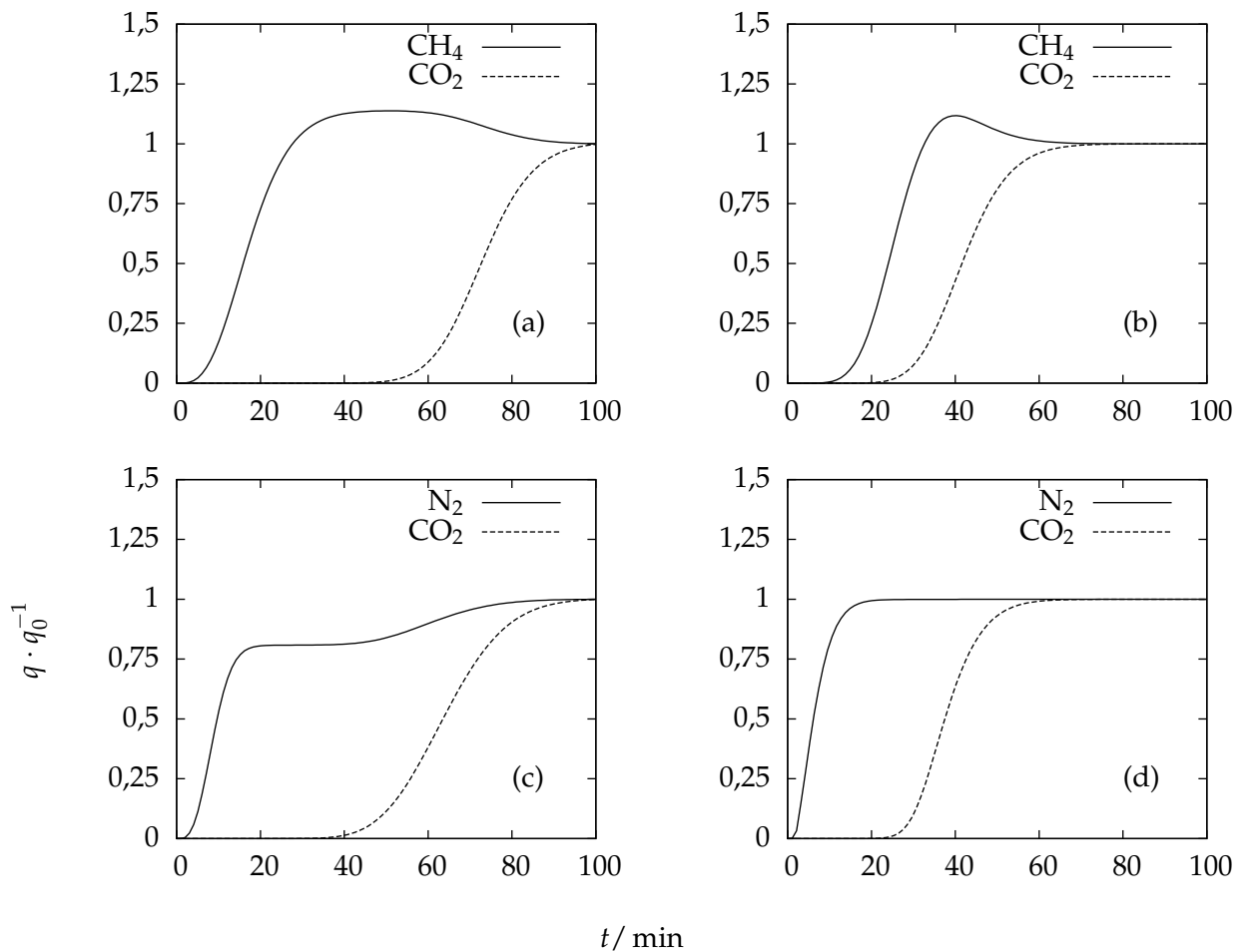


Abbildung 8.12: Relative Konzentrationen der in adsorbierten Phase des Festbetts  $\bar{q}$  (a) und (b) HKUST-1; (c) und (d) MIL-53 (Al).

Die Simulationen der Referenzmaterialien CMS3A und Li-LSX sind in der Abbildung 8.13 dargestellt. Das IAST-Modell kann bei der Berechnung der Adsorption von Kohlendioxid an Li-LSX nicht angewendet werden. Der Spreitungsdruck der extrem steilen Adsorptionsisothermen kann numerisch nicht gelöst werden. Ein MULTI-SIPS-Modell wurde für die Simulation mittels LDF-Approximation verwendet. Soweit sind alle vermessenen Durchbruchkurven nahezu identisch mit den Simulationsergebnissen.

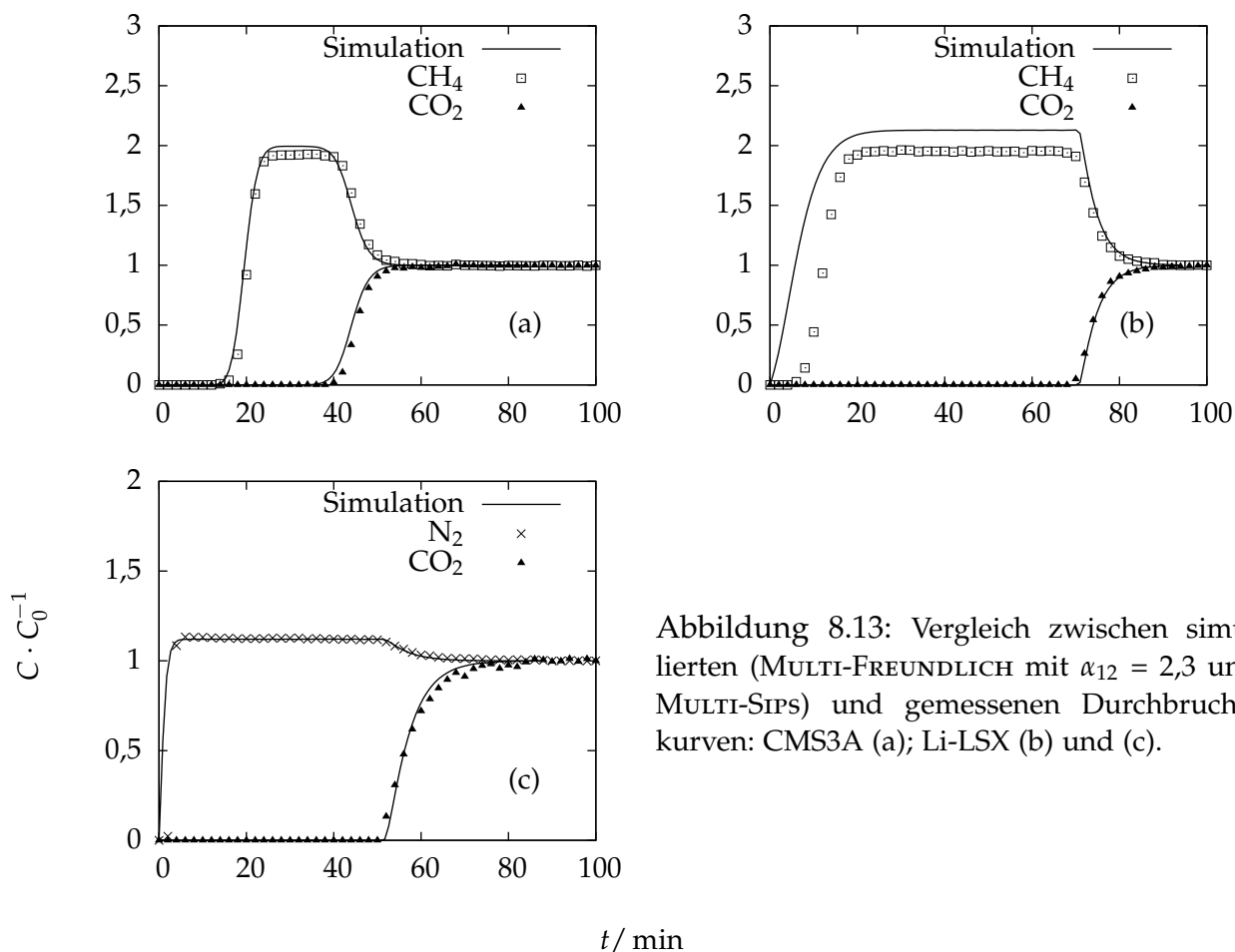


Abbildung 8.13: Vergleich zwischen simulierten (MULTI-FREUNDLICH mit  $\alpha_{12} = 2,3$  und MULTI-SIPS) und gemessenen Durchbruchkurven: CMS3A (a); Li-LSX (b) und (c).

### 8.3.3 Simulation der Desorption

Desorptionsprozesse sind in der Gastrennung von entscheidender Bedeutung, da von diesen die Effizienz und damit die Kosten eines Prozesses bestimmt werden. In dieser Arbeit wurden Verdrängungs-Desorptionen bei konstanter Temperatur (isotherm) durchgeführt. Für die Simulation einer Desorptionskurve wurde ein einfaches und effektives Modell verwendet. Die Massenbilanz kann vom LDF-Modell übernommen werden. Nur die Anfangs- und Randbedingungen des LDF-Modells werden ersetzt durch

$$C(\bar{z}, \bar{t})|_{\bar{z}=0} = 0; \quad C(\bar{z}, \bar{t})|_{\bar{t}=0} = C_0 \quad (8.9)$$

$$q^*(\bar{z}, \bar{t})|_{\bar{t}=0} = 0.$$

Desorptionsprozesse benötigen Energie, die von außen zugeführt werden muss. Als einfachstes Beispiel gilt die TWA. Daher sind Modellierungen ohne den Einfluss der Temperatur als schwierig zu betrachten. Unter der Annahme, dass das Adsorbens eine geringe Beladung besitzt (geringer Partialdruck bei der Adsorption), ist auch eine kleine Menge an Energie notwendig und damit auch eine geringe Temperaturerhöhung. Diese kleine Temperaturdifferenz kann hier vernachlässigt werden, unter

der Prämisse, dass eine geringe Beladung des Adsorbens im Festbett stattfindet. Für eine Einkomponentenadsorption (Stickstoff / Kohlendioxid) im Festbett mit MIL-53 (Al) als Adsorbens sind die simulierten und die gemessenen Desorptionskurven in Abbildung 8.14 aufgetragen.

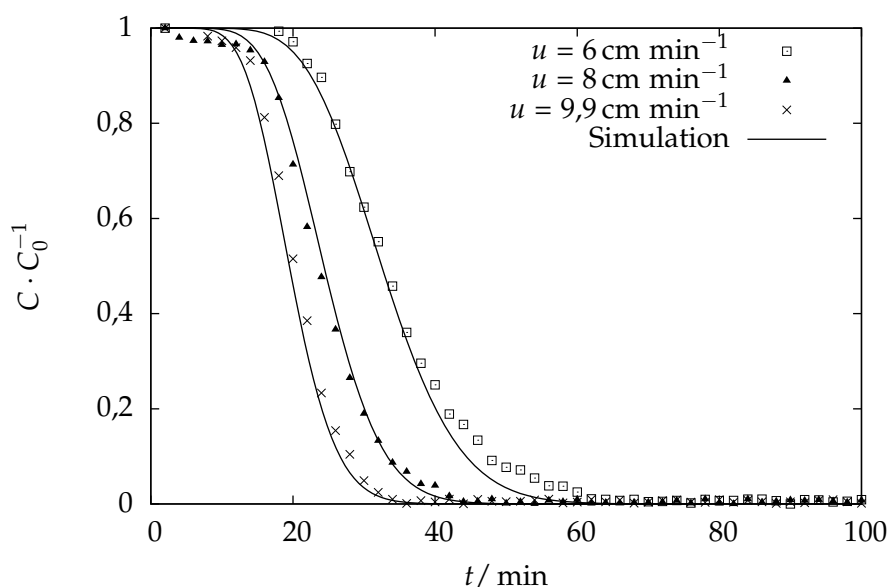


Abbildung 8.14: Simulationen mit dem LDF-Modell ( $k_{p,\text{CO}_2} = 0,022 \text{ s}^{-1}$ ) in Abhängigkeit der Fluidgeschwindigkeit.

Eine höhere Fluidgeschwindigkeit beeinflusst den Verlauf zu kürzeren Desorptionszeiten des gebundenen Kohlendioxids. Das verwendete LDF-Modell eignet sich für die Mischungen Methan / Kohlendioxid eher weniger, da hier ein höherer Partialdruck vorliegt und eine größere Energiemenge benötigt wird. Somit kann die Energiebilanz nicht mehr vernachlässigt werden. Daher wird auf die Auslegung der Simulation der Desorption von Kohlendioxid in Anwesenheit von Methan hier verzichtet.

## 8.4 Axiales Dispersionsmodell

Ausgehend von einer idealen Strömung im Festbett (Pfropfenströmung) und einer idealer Vermischung im Rohrquerschnitt, kann zu der verwendeten Massenbilanz mit der LDF-Approximation zusätzlich ein diffusiver Term in axialer Richtung eingeführt werden. Der daraus resultierende Mischvorgang erfolgt nicht allein durch die Molekularbewegung des Adsorptivs (Diffusion), der in den meisten Fällen vernachlässigbar klein ist. Im Wesentlichen wird die Diffusion der Komponenten durch Abweichungen von der idealen Pfropfenströmung hervorgerufen, die durch turbulente Geschwindigkeitsschwankungen und Wirbelbildung gegeben sind. Da alle diese Ausgleichprozesse linear vom Konzentrationsgradienten abhängen, können sie zusammengefasst und in Analogie zum FICK'SCHEN Gesetz behandelt werden. Unter



den genannten Bedingungen kann der diffusive Term in die Massenbilanz aufgenommen werden:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \bar{t}} - D_{ax} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{\partial u C_i}{\partial z} + v \frac{\partial \bar{q}}{\partial \bar{t}} = 0. \quad (8.10)$$

In Kapitel 3 wurde das Advektions-Reaktions-Modell vorgestellt, welches unter Vernachlässigung der axialen Dispersion unter den gegebenen Bedingungen ausgewählt wurde. Um den Einfluss der axialen Dispersionskoeffizienten auf die Durchbruchzeit und dem resultierenden Profil zu demonstrieren wurden hier in Abhängig des Dispersionskoeffizienten  $D_{ax}$  Simulationen von der Biogasmodellmischung an MIL-53 (Al) durchgeführt. Die Auftragung der Simulationsdaten zeigt eine Verringerung des Trenneffekts bei einem Anstieg von  $D_{ax}$  (s. Abbildung 8.15). Es verkürzen sich die Durchbruchzeiten unter Verringerung des Roll-Up-Effekts. Die Vernachlässigung der axialen Dispersion mit  $D_{ax} = 0$  zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit der gemessenen Durchbruchkurve.

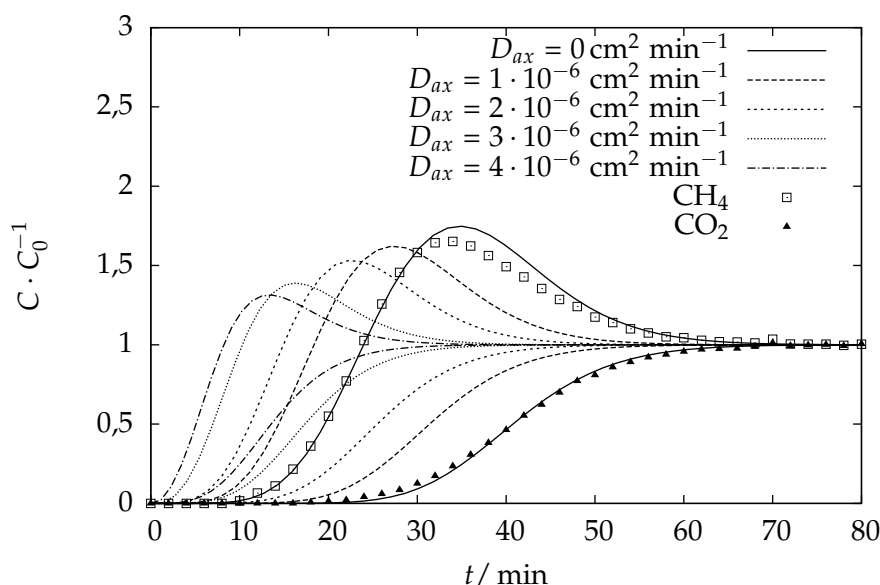


Abbildung 8.15: Vergleich der Simulationen mit axialer Dispersion an MIL-53 (Al) für das Biogasmodellgemisch mit gemessenen Durchbruchkurven.

## 8.5 Massentransport- und Diffusionskoeffizienten

Die Bestimmung der Massentransportkoeffizienten durch die Anpassung des LDF-Modells an die gemessenen Durchbruchkurven können Informationen bezüglich der Filmdiffusion und der effektiven Diffusivität eines homogenen Partikels liefern. RUTHVEN gibt für ein bidisperses Modell einen Zusammenhang des Massentransportkoeffizienten, Filmdiffusionskoeffizienten und des effektiven Diffusionskoeffizienten

mit

$$\frac{1}{k_p} = \frac{R_p}{3k_f} K_H + \frac{R_p^2}{15\epsilon D_e} K_H + \frac{R_c^2}{15D_e} \quad (8.11)$$

an [139]. Den Beitrag der intrakristallinen Diffusion kann in den meisten Fällen vernachlässigt werden. Damit ergibt sich

$$\frac{1}{k_p K_H} = \frac{R_p}{3k_f} + \frac{R_p^2}{15\epsilon D_e}. \quad (8.12)$$

Der Filmdiffusionskoeffizient kann durch die Gleichung von THODOS abgeschätzt werden [140]:

$$k_f = Re^{0,64} Sc^{0,33}. \quad (8.13)$$

Im Falle einer Vernachlässigung der Filmdiffusion kann die Gleichung 8.12 weiter vereinfacht werden zu:

$$\frac{1}{k_p K_H} = \frac{R_p^2}{15\epsilon D_e}, \quad (8.14)$$

der dem Ausdruck der LDF-Approximation von GLUECKAUF entspricht. Die Massentransportkoeffizienten und die effektiven Diffusionskoeffizienten sind für die Adsorptive Kohlendioxid, Methan und Stickstoff in Tabellen 8.1, 8.2 und 8.3 aufgelistet. Die HENRY-Konstanten  $K_H$  wurden aus den Mehrkomponentenadsorptionsisothermen berechnet. Aus dem Verhältnis  $D_e/D_{K,e}$  kann der Beitrag der effektiven KNUDSEN-Diffusion am Transport der beteiligten Spezies im Festbett abgeschätzt werden. Die Werte sind abhängig vom verwendeten Adsorbens. Die effektiven Diffusionskoeffizienten in HKUST-1 sind größer als die berechneten KNUDSEN-Diffusionskoeffizienten. Hier wird der Stofftransport durch die Makroporen bestimmt. Für MIL-53 (Al) verhält es sich genau gegenteilig: Die Diffusionskoeffizienten sind kleiner als die der KNUDSEN-Diffusion. Interkristalline Diffusion spielt hier eine größere Rolle als es in HKUST-1 der Fall ist.

Tabelle 8.1: Verwendete Massentransportkoeffizienten und berechnete effektive Diffusionskoeffizienten für Kohlendioxid.

Adsorbens	$P_{\text{CO}_2}$ / kPa	$T$ / K	$K_H$	$k_p$ / s <sup>-1</sup>	$D_e$ / 10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_{K,e}$ / 10 <sup>-4</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_e/D_{K,e}$
HKUST-1	50	303	77	0,015	380	3,4	10,9
	40	303	78	0,012	300	3,4	8,6
	30	303	79	0,012	300	3,4	8,7
	50	313	59	0,015	290	3,5	8,3
	50	323	45	0,025	370	3,6	10,3
	10	303	74	0,013	320	3,4	9,4
	15	303	74	0,017	400	3,4	11,7
	20	303	74	0,02	480	3,4	14
	10	313	57	0,015	280	3,5	8
	10	323	44	0,02	290	3,6	8,1
MIL-53 (Al)	50	303	31	0,025	1,8	4,3	0,041
	40	303	31	0,025	1,8	4,3	0,041
	30	303	31	0,023	1,6	4,3	0,038
	50	313	25	0,032	1,8	4,4	0,041
	50	323	21	0,033	1,6	4,5	0,036
	10	303	29	0,025	1,7	4,3	0,038
	15	303	29	0,018	1,2	4,3	0,028
	20	303	29	0,018	1,2	4,3	0,028
	10	313	24	0,025	1,4	4,4	0,031
	10	323	20	0,028	1,3	4,5	0,029

Tabelle 8.2: Verwendete Massentransportkoeffizienten und berechnete effektive Diffusionskoeffizienten für Methan.

Adsorbens	$P_{\text{CH}_4}$ / kPa	$T$ / K	$K_H$	$k_p$ / s <sup>-1</sup>	$D_e$ / 10 <sup>-4</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_{K,e}$ / 10 <sup>-4</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_e/D_{K,e}$
HKUST-1	50	303	14	0,022	9,9	5,7	1,74
	60	303	14	0,023	11	5,7	1,87
	70	303	14	0,023	11	5,7	1,87
	50	313	12	0,022	8,5	5,8	1,46
	50	323	10	0,028	9,2	5,9	1,57
MIL-53 (Al)	50	303	16	0,025	0,9	7,1	0,013
	60	303	16	0,042	1,5	7,1	0,021
	70	303	16	0,04	1,5	7,1	0,02
	50	313	15	0,035	1,2	7,2	0,016
	50	323	14	0,045	1,4	7,4	0,019

Tabelle 8.3: Verwendete Massentransportkoeffizienten und berechnete effektive Diffusionskoeffizienten für Stickstoff.

Adsorbens	$P_{\text{N}_2}$ / kPa	$T$ / K	$K_H$	$k_p$ / s <sup>-1</sup>	$D_e$ / 10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_{K,e}$ / 10 <sup>-4</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_e/D_{K,e}$
HKUST-1	90	303	6,8	0,053	2	4,3	0,046
	85	303	6,8	0,055	2	4,3	0,047
	80	303	6,8	0,057	2,1	4,3	0,049
	90	313	5,8	0,055	1,7	4,4	0,04
	90	323	4,8	0,057	1,5	4,5	0,033
MIL-53 (Al)	90	303	3,5	0,053	0,4	5,4	0,008
	85	303	3,5	0,045	0,4	5,4	0,007
	80	303	3,5	0,045	0,4	5,4	0,007
	90	313	2,9	0,053	0,4	5,5	0,006
	90	323	2,5	0,057	0,3	5,6	0,006

Die hier verwendeten Massentransportkoeffizienten in den MOFs liegen in derselben Größenordnung wie in klassischen Adsorbentien. Eine kleine Auswahl liefert Tabelle 8.4. Auffallend sind die kleinen Werte der Zeolithe. Aktivkohlen und Kohlenstoffmolekularsiebe zeigen große Massentransportkoeffizienten. Die Werte der MOFs liegen zwischen denen der Aktivkohlen und Zeolithen.

Tabelle 8.4: Massentransportkoeffizienten von Kohlendioxid in einigen ausgewählten Adsorbentien [136].

Adsorbens	$R_p / \text{cm}$	$k_p / \text{s}^{-1}$	$T / \text{K}$
Zeolith Na-X	0,2	0,03	302
BPL-Carbon	0,11	0,413	303
$\gamma$ -Aluminiumoxid	0,175	0,048	423
		0,067	523
		0,083	623
HKUST-1*	0,022	0,015	303
MIL-53 (Al)*	0,015	0,025	303
CMS3A*	0,8	0,058	303
Li-LSX*	0,022	0,003	303

\* aus dieser Arbeit

Aus den Massentransportkoeffizienten lassen sich effektive Diffusionskoeffizienten ableiten. Die eingesetzten Gase Kohlendioxid, Methan und Stickstoff zeigen in Zeolithen abhängig von der verwendeten Messmethode einen kleineren Diffusionskoeffizient im Vergleich zu MOFs. Um einen Vergleich zwischen den hier bestimmten Diffusionskoeffizienten und den bekannten Werten aus der Literatur, sind unterschiedliche Werte für Kohlendioxid in dem gleichen Adsorbens in der Tabelle 8.5 aufgelistet.

Tabelle 8.5: Diffusionskoeffizienten von Kohlendioxid in einigen ausgewählten Adsorbentien.

Adsorbens	$D_e / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	Methode	$T / \text{K}$
MOF-5 [141]	$7,9 \cdot 10^{-9}$	gravimetrisch	296
MOF-5 [142]	$1,2 \cdot 10^{-5}$	Manometer	298
MOF-177 [142]	$2,3 \cdot 10^{-5}$	gravimetrisch	298
Zeolith Na-X [141]	$6,5 \cdot 10^{-11}$	Manometer	303
Zeolith Na-X [141]	$3,4 \cdot 10^{-6}$	NMR	302
Zeolith Na-X [141]	$2 \cdot 10^{-4}$	gravimetrisch	493
Zeolith Na-X [141]	$6,4 \cdot 10^{-11}$	FR*	397
Zeolith 5A [142]	$2,7 \cdot 10^{-7}$	gravimetrisch	298

\* FR = Frequency Response

Diffusion in porösen Medien wird nicht allein durch die Abmessungen der Poren beeinträchtigt, sondern durch die Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens. In Zeolithen sind die elektrisch ausgeübten Kräfte größer als beispielsweise in Aktivkohlen. Dadurch verringert sich der Stofftransport durch die Poren und der Diffusionskoeffizient wird kleiner. In MIL-53 (Al) werden kleinere Diffusionskoeffizienten beobachtet als in HKUST-1. Oberflächendiffusionseffekte wirken sich erst bei hohen Beladungen aus und kommen als Erklärung nicht in Frage. Die kleineren Porenabmessungen von MIL-53 (Al) könnten für diesen Befund stützen. Werden die effektiven Diffusionskoeffizienten miteinander verglichen, so stellt sich heraus, dass die Moleküle Methan und Stickstoff größere Diffusionskoeffizienten als Kohlendioxid aufweisen (s. Tabelle 8.6). Damit bestätigt sich der Trend, der bei den MOFs mit MOF-5 und MOF-177 von SAHA et al. beobachtet wurde [142].

Tabelle 8.6: Vergleich von Diffusionskoeffizienten für MOF-5, MOF-177 und Zeolith 5A [142].

Adsorbens	$D_e / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	Adsorptiv	$T / \text{K}$
MOF-5	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$\text{CH}_4$	298
	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$\text{N}_2\text{O}$	298
MOF-177	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$\text{CH}_4$	298
	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$\text{N}_2\text{O}$	298
Zeolith 5A	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$\text{CH}_4$	298
	$2 \cdot 10^{-7}$	$\text{N}_2\text{O}$	298

Werden die Logarithmen der Massentransportkoeffizienten gegen die HENRY-Konstanten aufgetragen, so lässt sich ein linearer Zusammenhang für die beiden MOFs erkennen (s. Abbildung 8.16). Diese Linearität lässt sich auf andere Adsorptive mit bekannter HENRY-Konstante anwenden, um Massentransportkoeffizienten abzuschätzen [143].

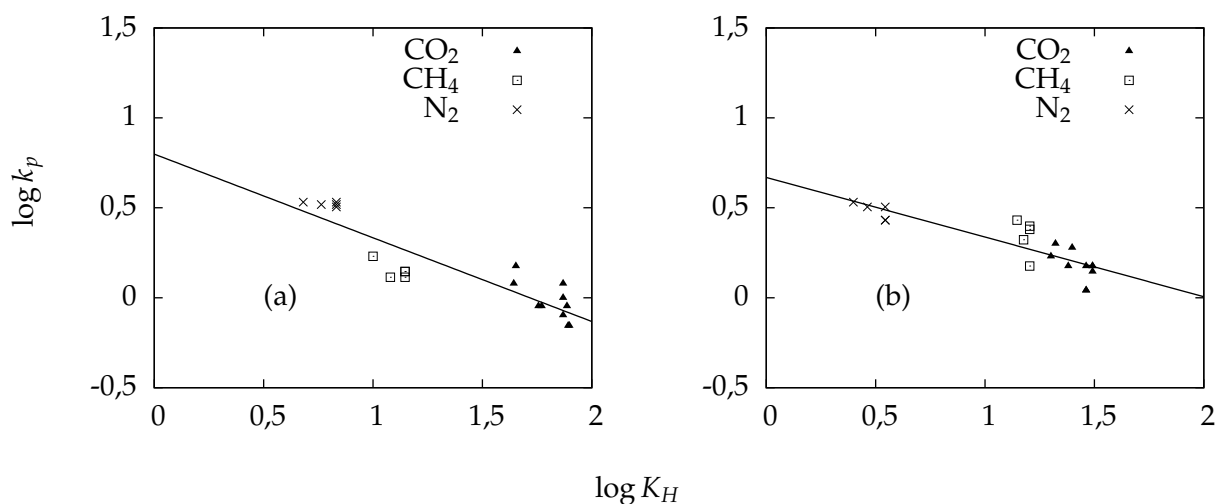


Abbildung 8.16: Zusammenhang zwischen Massentransportkoeffizienten und den HENRY-Konstanten: (a) HKUST-1; (b) MIL-53 (Al).

## 9 Zusammenfassung

Aufgrund der weltweit steigenden Kohlendioxidemissionen steigt das Interesse an dem Ausbau alternativer Energiequellen, um eine Reduzierung des Treibhausgases Kohlendioxid zu erreichen. In diesem Feld erschließen sich neben der Optimierung und Entwicklung auch neue Strategien zur alternativen Nutzungsmöglichkeit fossiler Brennstoffe. Die Option CSS erfordert eine energiearme Abtrennung von Kohlendioxid aus Rauchgas. Die Adsorption an porösen Feststoffen stellt neben vielen anderen Verfahren, wie die chemische Absorption in organischen Lösungsmitteln eine weitere Alternative dar und hat sich in der Trennung von Gasen schon in vielen Bereichen etabliert. Ob die CCS-Technologie auch eingesetzt werden wird, hängt allerdings von vielen Faktoren ab. Dabei spielen neben der Politik auch technische Probleme eine entscheidende Rolle.

Die Problematik der Adsorption von Kohlendioxid an Zeolithen der Typen X und A besteht in der starken Affinität dieser Adsorbentien für polare Substanzen wie Kohlendioxid. Dadurch sind große Energiemengen für die Desorption des adsorptiv gebundenen Kohlendioxids nötig. Durch die Verwendung der in den letzten Jahren neu entwickelten Metal-Organic Frameworks als Adsorbentien, kann im Allgemeinen eine schwächere Affinität im Vergleich zu Zeolithen beobachtet werden. Diese neue Klasse an porösen Materialien verspricht herausragende Eigenschaften aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche und großer Porenvolumina.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige Vertreter der MOFs auf ihre Adsorptionsfähigkeit auf Kohlendioxid hin untersucht. Zwei Materialien dieser Gruppe wurden aufgrund ihrer chemischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften ausgewählt. Es handelte sich um die beiden Adsorbentien HKUST-1 und MIL-53 (Al), die in der Arbeitsgruppe selbst synthetisiert, charakterisiert und vermessen wurden. Die Charakterisierungsmethoden reichen von Pulver-Röntgendiffraktometrie, Physisorption von Stickstoff, Rasterelektronenmikroskopie, Thermogravimetrie bis IR-Spektroskopie. Mit Hilfe von IR-Spektren konnte ein Addukt zwischen Kohlendioxid und dem Adsorbens HKUST-1 nachgewiesen werden. Das Quadrupolmoment ist entscheidend für die beobachtete Selektivität für die Adsorption von Kohlendioxid gegenüber Methan und Stickstoff. Die hohen spezifischen Oberflächen der MOFs zeigen nur bedingt eine bessere Adsorptionskapazität bei geringem Partialdruck im Vergleich zu den Aktivkohlen und Zeolithen. Als Referenzmaterialien wurden ein selbst synthetisierter Li-LSX und ein Kohlenstoffmolekularsieb CMS3A der Fa. CARBOTECH eingesetzt.

Damit ein wirtschaftliches und ressourcenschonendes Verfahren basierend auf Adsorption entwickelt werden kann, werden Daten bezüglich der Adsorptionskapazität, der Kinetik und Trennfaktoren benötigt. Zur Untersuchung des Adsorptionsgleichgewichts und der Diffusion wurden Einzelkomponentenadsorptionsisothermen (der reinen Gase Kohlendioxid, Methan und Stickstoff) und Durchbruchkurven mit Modellmischungen aus Methan / Kohlendioxid (Biogas) und Stickstoff / Kohlendioxid (Rauchgas) aufgenommen. Es ergeben sich im Fall von HKUST-1 Kapazitäten für Kohlendioxid bis zu 22,7 Gew.-% bei einem Druck von 100 kPa und einer Temperatur von 293 K. Diese hohe Kapazität bedingt durch die freie Koordinationsstelle des HKUST-1 erreicht bessere Werte als die aus der Literatur bekannten Werte der Zeolithe NaX und NaA. Aus den Adsorptionsisothermen von Kohlendioxid konnte durch Regression die Parameter für die LANGMUIR- sowie die FREUNDLICH-Gleichung ermittelt werden. Die Adsorptionsisothermen von Methan an MOFs zeigen einen linearen Verlauf und können durch eine HENRY-Isotherme wiedergegeben werden. Bei der Adsorption von Stickstoff wurde trotz erwarteter Typ I Adsorptionsisotherme (IUPAC) eine vom Typ III gefunden und konnte mittels der FREUNDLICH-Gleichung beschrieben werden. Aus den Gleichgewichtsmessungen für verschiedene Temperaturen konnten Adsorptionsenthalpien mit einem MULTISITE-LANGMUIR-Modell berechnet werden. Sie spiegeln die Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens wieder, die eine Größe für den Bindungs-Komplex des Adsorbaten darstellt. So zeigen das Kohlenstoffmolekularsieb CMS3A und Li-LSX eine deutlich höhere Adsorptionsenthalpie im Vergleich zu den MOFs HKUST-1 und MIL-53 (Al).

Aus den Durchbruchkurven konnten die Gleichgewichte der Mehrkomponentenadsorption und Trennfaktoren in Abhängigkeit der Eingangskonzentration und der Temperatur bestimmt werden. Tabelle 9.1 zeigt den Wertebereich der ermittelten Trennfaktoren. Aus den Daten der gemessenen Adsorptionsisothermen wurden die Beladungen nach dem IAST-Modell, des MULTI-LANGMUIR- sowie des MULTI-FREUNDLICH-Modells berechnet. Die hierbei größten beobachteten Abweichungen zwischen Berechnung und Messung ergaben sich für HKUST-1. Die freie Koordinationsstelle bestimmt die Wechselwirkung zwischen den beiden Adsorptiven Kohlendioxid und Methan weitgehend, sodass die eingesetzten Modelle das Gleichgewicht nicht hingehend genau wiedergeben können. Bei MIL-53 (Al) zeigen sich relativ gute Übereinstimmungen mit dem Modell und den ermittelten Mehrkomponenten-Beladungen mit Methan und Kohlendioxid.

Tabelle 9.1: Wertebereich der ermittelten Trennfaktoren für die jeweiligen Adsorbentien.

Adsorbens	$\alpha_{\text{CO}_2, \text{CH}_4}$	$\alpha_{\text{CO}_2, \text{N}_2}$
HKUST-1	2,4 – 3,0	5,8 – 6,3
MIL-53 (Al)	1,9 – 2,2	2,4 – 3,5
CMS3A	2,5 – 3,0	–
Li-LSX	7,5 – 9,9	10,5 – 19,7



Weitere Durchbruchskurvenversuche zeigten, dass durch eine Erhöhung der Fluidgeschwindigkeit ein Aufsteilen des Durchbruchskurvenprofils erfolgt. Dadurch bildeten sich im Festbett scharfe Konzentrationsfronten aus und erhöhten die Reinheit des austretenden Produkts im Fluidstrom. Gute Trennleistung erzielten das verwendete Kohlenstoffmolekularsieb und Zeolith Li-LSX, dessen hohe Affinität von Kohlendioxid im niedrigen Partialdruckbereich interessant für die Feinreinigung von Permanentgasen ist. Die große Wechselwirkung zwischen den Quadrupolmoment von Kohlendioxid mit den Lithium-Ionen im Li-LSX wird von den berechneten Adsorptionseenthalpien bestätigt. Eine Desorption von Kohlendioxid von diesem Adsorbens benötigt mit ca.  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$  viel Energie.

In Desorptionsexperimenten konnte gezeigt werden, dass Kohlendioxid unter milden Bedingungen desorbiert werden kann. Die Verdrängung durch ein Spülgas wie z.B. Stickstoff ermöglicht eine komplette Regeneration bei Umgebungstemperatur. Auch nach mehreren Adsorptions- und Desorptionszyklen bleibt die Kapazität beispielsweise von MIL-53 (Al) erhalten. Ebenso ist eine thermische Regeneration, daher eine Desorption durch Temperaturerhöhung, möglich.

Um ein besseres Verständnis für die Dynamik der ermittelten Durchbruchskurven zu erhalten, wurden die experimentellen Durchbruchskurven mit Simulationen bekannter Modelle verglichen. Durch die Anwendung des ROSEN-Modells konnten Durchbruchskurven mit verschiedenen Filmdiffusionsparametern berechnet werden. Aus dem Vergleich zwischen berechneten und experimentell ermittelten Durchbruchskurven konnte ein signifikanter Einfluss der externen Filmdiffusion ausgeschlossen werden. Die Auswirkung der Adsorptionsisotherme auf das Durchbruchskurvenprofil konnte mittels der Simulation des Gleichgewichtsmodells an MIL-53 (Al) veranschaulicht werden. Zur Ermittlung der Massentransportkoeffizienten, wurden mit dem LDF-Modell Durchbruchskurven simuliert und durch die geeignete Wahl des LDF-Parameters an die experimentell ermittelten Durchbruchskurven angepasst. Anhand des LDF-Parameters ließen sich effektive Diffusionskoeffizienten abschätzen und gewährten einen Einblick auf den Transportmechanismus in den Poren der Partikel. Es stellte sich heraus, dass ein Teil des Transports durch KNUDSEN-Diffusion bestimmt wird. Die einzelnen Diffusionskoeffizienten der Gase Kohlendioxid, Methan und Stickstoff stimmen mit dem Trend überein, der an anderen MOFs festgestellt wurde. Aufgrund des höheren Molekulargewichts von Kohlendioxid ergeben sich geringere Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu Methan und Stickstoff.

Zukünftig müssten angepasste Modelle für die Mehrkomponentenadsorption verwendet werden, um eine präzise Beschreibung des Gleichgewichts zu ermöglichen. Interessant wäre ebenso die Bestimmung der Wärmetönung innerhalb der Festbett-schüttung. Diese zusätzlichen Maßnahmen wären erforderlich um bessere Prognosen für das Durchbruchverhalten zu treffen. Insgesamt kann zusammengefasst werden, dass das verwendete LDF-Modell zur Beschreibung von Durchbruchprofilen von MOFs ausreichend ist.

MOFs zeigen bei der Adsorption von Kohlendioxid, Methan und Stickstoff eine große Ähnlichkeit zu den Aktivkohlen. Dennoch besitzen sie ein kristallines und genau definiertes Porensystem wie sie in Zeolithen vorzufinden sind. Damit schließen die MOFs die Lücke der adsorptiven Eigenschaften zwischen Aktivkohlen und Zeolithen. Geringe Adsorptionsenthalpien kombiniert mit hoher Selektivität für Kohlendioxid zeigen HKUST-1 und MIL-53 (Al). Damit besteht ein Potential für das Biogas-Upgrading in DWA-Anlagen. Ebenso wäre eine industrielle Abtrennung von Kohlendioxid aus Rauchgasen von Kohlendioxid an diesen neuartigen Adsorbentien denkbar.

## A Abkürzungen

BDC	1,4-Benzoldicarboxylat
BTC	1,3,5-Benzoltricarboxylat
BET	BRUNAUER-EMMETT-TELLER
CCS	Carbon Capture and Storage
CFL	COURANT-FRIEDRICH-LEWY
CMS	Carbon Molecular Sieve
DEF	<i>N,N'</i> -Diethylformamid
DGL	Differentialgleichung
DMF	<i>N,N'</i> -Dimethylformamid
DWA	Druckwechseladsorption
GCMC	Grand Canonical Monte Carlo Simulation
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
HKUST	Hong Kong University of Science and Technology
LDF	Linear Driving Force
LSX	Low Silica Type X Zeolith Typ X mit niedrigem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis
LW	LAX-WENDROFF
MC	Monotonized Central Limiter Function
MEA	Monoethanolamin, 2-Aminoethanol
MeIM	2-Methylimidazol
MIL	Materiaux de l'Institut LAVOISIER
MOF	Metal-Organic Framework
NTC	1,4,5,8-Naphthalintetracarboxylat
PhIM	Benzimidazol
PSA	Pressure Swing Adsorption
REM	Rasterelektronenmikroskop
RK	RUNGE-KUTTA
SBU	Secondary Building Unit
TED	Triethylendiamin
TPDC	4,4''- <i>para</i> -Terphenyldicarboxylat
TWA	Temperaturwechseladsorption
VWA	Vakuumwechseladsorption
w.E.	willkürliche Einheiten

## B Liste der verwendeten Formelzeichen

### Lateinische Buchstaben

Symbol	Einheit	Beschreibung
$b$	$\text{ml mmol}^{-1}$	LANGMUIR-Affinitätskonstante
$C$	$\text{mmol ml}^{-1}$	Konzentration im Festbett
$C_0$	$\text{mmol ml}^{-1}$	Einlasskonzentration des Festbettadsorbers
$C_\mu$	$\text{mmol ml}^{-1}$	Adsorbatkonzentration
$C_{\mu s}$	$\text{mmol g}^{-1}$	Gesättigte Adsorbatkonzentration
$C_{\mu t}$	$\text{mmol g}^{-1}$	totale Adsorbatkonzentration
$D_e$	$\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$	Effektiver Diffusionskoeffizient
$D_K$	nm	KNUDSEN-Diffusionskoeffizient
$D_m$	$\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$	Molekularer Diffusionskoeffizient
$D_{ax}$	$\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$	Axialer Dispersionskoeffizient
$d$	nm	Porendurchmesser
$d_p$	cm	Pelletdurchmesser
$k_p$	$\text{s}^{-1}$	Massentransportkoeffizient
$k_f$	$\text{s}^{-1}$	Filmdiffusionskoeffizient
$K$		FREUNDLICH-Parameter
$K_0$	nm	KNUDSEN-Fluss-Parameter
$K_H$		HENRY-Konstante
$k$	$\text{J K}^{-1}$	BOLTZMANN-Konstante
$L$	cm	Festbettlänge
$M$	g	Molmasse
$n$		FREUNDLICH-Exponent
$P$	kPa	Druck
$P_0$	kPa	Standarddruck
$Pe_{ax}$		Axiale PECLET-Zahl
$Q$	$\text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta H_{Ads.}$ Isostere Adsorptionseenthalpie
$q$	$\text{mmol g}^{-1}$	Beladung
$q$	$\text{mmol ml}^{-1}$	Beladung (pro Volumeneinheit Adsorbens)
$q^*$	$\text{mmol ml}^{-1}$	Beladung des Pellet im Gleichgewicht
$\bar{q}$	$\text{mmol ml}^{-1}$	Durchschnittliche Beladung des Pellet
$R$	$\text{J (mol K)}^{-1}$	Ideale Gaskonstante
$R_c$	cm	Kristallitradius
$R_p$	cm	Pelletradius
$r$	cm	Radius des zylindrischen Festbetts
$Re$		REYNOLDS-Zahl

$Re_p$		REYNOLDS-Zahl bezogen auf das Pellet
$S_{\text{BET}}$	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Spezifische Oberfläche nach BET
$S_{\text{ext}}$	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Spezifische Oberfläche der Meso- und Makroporen
$S_{\text{mikro}}$	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Spezifische Oberfläche der Mikroporen
$Sc$		SCHMIDT-Zahl
$T$	K	Temperatur
$t$	min	Zeit
$u_0$	$\text{cm min}^{-1}$	Fluidgeschwindigkeit im Leerrohr
$u$	$\text{cm min}^{-1}$	Interstitielle Fluidgeschwindigkeit
$V_{\text{Ads.}}$	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Adsorbiertes Volumen bei Temperatur und Druck unter Standardbedingungen (S.T.P.)
$V_{\text{mikro}}$	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Spezifisches Mikroporenvolumen
$V_{\text{total}}$	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Spezifisches Porenvolumen
$X$		Molenbruch der adsorbierten Phase
$Y$		Molenbruch der Gasphase
$z$	cm	Axiale Distanz vom Einlass im Festbett

### Griechische Buchstaben

Symbol	Einheit	Beschreibung
$\alpha_{12}$		Kompetitionsfaktor
$\alpha_{i,j}$		Trennfaktor der Komponenten $i$ und $j$
$\epsilon$		Porosität der Schüttung
$\eta$	Pa s	Dynamische Viskosität
$\lambda_F$	nm	Mittlere freie Weglänge
$\nu$	$\text{cm}^{-1}$	Wellenzahl
$\rho$	$\text{g cm}^{-3}$	Dichte der Schüttung
$\rho_F$	$\text{g cm}^{-3}$	Dichte des Fluids
$\rho_p$	$\text{g cm}^{-3}$	Pelletdichte
$\sigma_i$	nm	LENNARD-JONES-Radius
$\epsilon_i$	K	LENNARD-JONES-Temperatur
$\tau$		Tortuositätsfaktor
$\theta$		Bedeckungsgrad
$v$		Filmdiffusionskoeffizient nach ROSEN
$v$		$(1 - \epsilon) / \epsilon$

## C Numerische Methoden

### C.1 Erhaltungs- und Advektionsgleichung

Finite-Volumen-Verfahren, oder kurz auch FV-Verfahren genannt, erweisen sich speziell für die numerische Lösung von kompressiblen Strömungen als sehr vorteilhaft und gehören mittlerweile zu den Standardverfahren für die Berechnung von *hyperbolischen* partiellen Differentialgleichungen (DGL). FV-Verfahren zeichnen sich dadurch aus, dass sie in der Lage sind, starke und sehr steile Gradienten in der auftretenden Lösung, wie sie in Stoßwellen vorkommen, exakt zu erfassen. Bekannt wurde dieses Verfahren durch den Einsatz in der numerischen Strömungsmechanik oder CFD (*Computational Fluid Dynamics*), die zur Lösung der EULER-, NAVIER-STOKES- und die *Potential*-Gleichung eingesetzt wird.

Viele der DGL werden aufgrund ihrer Komplexität, die selten durch analytische Lösung darstellbar sind, numerisch gelöst. Neben der charakteristischen Eigenschaften der betrachteten partiellen DGL existiert für jeden Typ ein eigenes numerisches Lösungsverfahren. Lösungen der *parabolischen* und *elliptischen* partiellen DGL werden z.B. durch die *Orthogonale Kollokation* [144] oder durch die Anwendung der FEM, sogenannte *Finite-Elemente-Methode*, berechnet [145]. In diesem Kapitel wird das Lösen von hyperbolischen partiellen DGL mit Hilfe des FV-Verfahrens aufgezeigt, die hier für die Berechnung von Durchbruchskurven verwendet wurden. Auf weiterführende Literatur sei auf die Literatur verwiesen [146, 147].

Eine typische hyperbolische partielle DGL ist die *Wellengleichung*, die den Transport und die Ausbreitung von Wellen beschreibt. Existieren in der partiellen DGL nur Differentiale der *ersten Ordnung*, so ist sie immer hyperbolisch.

Es wird zunächst das allgemeine Problem betrachtet. Die homogene *Erhaltungsgleichung* ist lokal eindimensional und zeitabhängig. Damit besitzt die Lösung der partiellen DGL ebenfalls eine Ortsvariable  $x$  und eine Zeitvariable  $t$ . Mit der *Erhaltungsgröße*  $q$  lässt sich die Gleichung darstellen als:

$$q_t(x, t) + Aq_x(x, t) = 0. \quad (\text{C.1})$$

Dabei spannt  $q : \mathbb{R} \times \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^m$  einen Vektor mit  $m$  Komponenten auf. Jeder dieser Komponenten ist eine Erhaltungsgleichung, die wiederum einen physikalischen Vorgang wie z.B. Druck und Geschwindigkeit wiedergibt. Die reelle  $m \times m$ -Matrix  $A$  gilt in einem linearen System erst als hyperbolisch, wenn sie mit den reellen Eigenwerten diagonalisierbar ist. Diese sind gekennzeichnet durch

$$\lambda^1 \leq \lambda^2 \leq \dots \leq \lambda^m$$

für die Diagonalmatrix

$$D_A = \text{diag}(\lambda^1, \lambda^2, \dots, \lambda^m) = \begin{bmatrix} \lambda^1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda^2 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \lambda^m \end{bmatrix}.$$

Die Eigenwerte  $\lambda$  sind die Lösung eines charakteristischen Polynoms

$$|A - \lambda^p I| = \det(A - \lambda^p I) = 0, \quad (\text{C.2})$$

wobei  $I$  die Einheitsmatrix darstellt. Physikalisch gesehen stellen Eigenwerte Informationen zu den Ausbreitungsgeschwindigkeiten dar. Existiert ein kompletter Satz von Eigenvektoren, welche ungleich Null und die Bedingung  $r^1, r^2, \dots, r^m \in \mathbb{R}^m$  erfüllen, dann ist die Matrix  $A$  diagonalisierbar:

$$Ar^p = \lambda^p r^p \quad \text{for } p = 1, 2, \dots, m. \quad (\text{C.3})$$

Sei  $m = 1$ , dann tritt der einfachste Fall auf und  $A$  wird zu einem Skalar reduziert. Damit ist  $A$  ein reeller Wert mit  $\lambda^1$  und die partielle DGL ist ebenfalls hyperbolisch. Durch diese Vereinfachung kann die Gleichung C.1 in eine skalare Gleichung umgeformt werden. Dies ist das einfachste Beispiel der Klasse von homogenen hyperbolischen Erhaltungsgleichungen, wobei  $f(q)$  die *Flussfunktion* darstellt mit

$$q_t(x, t) + f(q(x, t))_x = 0. \quad (\text{C.4})$$

Sie kann in *quasilinearer* Form geschrieben werden als

$$q_t + f'(q) q_x = 0, \quad (\text{C.5})$$

wobei  $f'(q)$  die JACOBI-Matrix darstellt<sup>14</sup>. Die Flussfunktion erfüllt ebenfalls die vorherige Bedingung für die gegebene Matrix  $A$ . Für den skalaren Fluss  $f(q) = \bar{u}q$  vereinfacht sich die Erhaltungsgleichung zu der *Advektionsgleichung*

$$q_t + \bar{u}q_x = 0. \quad (\text{C.6})$$

In der Analyse und Entwicklung von numerischen Verfahren spielt die Einwegwellengleichung in der Beschreibung des Wellentransports eine wichtige Rolle. Diese Gleichung modelliert die Advektion und andere daraus ableitbare Transportphänomene. In diesem Gültigkeitsbereich beschreibt die Erhaltungsfunktion  $q$  den Transport eines in Spuren vorkommenden Stoffes innerhalb eines Fluids, der sich in einem eindimensionalen Rohr mit konstanter Geschwindigkeit  $\bar{u}$  bewegt.

<sup>14</sup>JACOBI-Matrix = Darstellungsmatrix aller ersten partiellen Differentiale  $a_{ij}$  des Flusses.

Angenommen, die Funktion  $q(x, t)$  sei nur abhängig von den Variablen  $t$  und  $x$ . Und  $x$  ist wiederum abhängig von  $t$ , dann kann  $q$  als  $q(x(t), t)$  geschrieben werden. Durch die Anwendung der Kettenregel ergibt sich dann das totale Differential:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{dx}{dt} \frac{\partial q}{\partial x}. \quad (\text{C.7})$$

Durch das Einsetzen von  $dq/dt = 0$  und  $dx/dt = \bar{u}$  in die vorherige Gleichung kann die Advektionsgleichung erhalten werden. Werden alle Werte von  $q$  in der  $x$ - $t$ -Ebene als konstant betrachtet und sieht die gewöhnliche DGL  $dx/dt = \bar{u}$  als erfüllt an, dann wird eine allgemeine Lösung  $X(t) = x_0 + \bar{u}t$  durch die Integration eines beliebigen Anfangswertproblems erhalten. Diese Funktionskurven  $X(t)$  werden *Charakteristiken* genannt. In der  $x$ - $t$ -Ebene wird aus der partiellen DGL eine gewöhnliche DGL. Demzufolge erfüllt die Änderungsrate entlang der Charakteristik  $X(t)$  die Gleichung C.6. Die Geschwindigkeit  $\bar{u}$  oder auch *charakteristische Geschwindigkeit* stellt hier den Gradient der Charakteristik  $X(t)$  dar. Der Satz Charakteristiken für verschiedene Randbedingungen wird in Abbildung C.1 veranschaulicht. Durch die Anfangsrandbedingung  $t = 0$  schneidet die Charakteristik den Punkt  $X(t = 0) = x_0$ . Natürlich wird vorausgesetzt, dass die Anfangsposition  $x_0$  für den Parameter  $\tilde{q}$  den kompletten Satz der Charakteristiken wiedergegeben werden können durch:

$$q(x, t) = \tilde{q}(x_0) = \tilde{q}(X(t) - \bar{u}t). \quad (\text{C.8})$$

Daher sind alle Kurven parallel und typisch für hyperbolische partielle DGL mit konstanten Koeffizienten. Im Allgemeinen kann das leicht bestätigt werden;  $q(x, t)$  ist konstant entlang irgendeiner Achse in der  $x$ - $t$ -Ebene für  $X(t) - \bar{u}t = \text{konstant}$ . Die Werte von  $q$  verschieben sich mit konstanter Geschwindigkeit  $\bar{u}$  und beschreiben das physikalische Verhalten der *Advektion* des Konzentrationsflusses eines Tracers innerhalb eines Fluids.

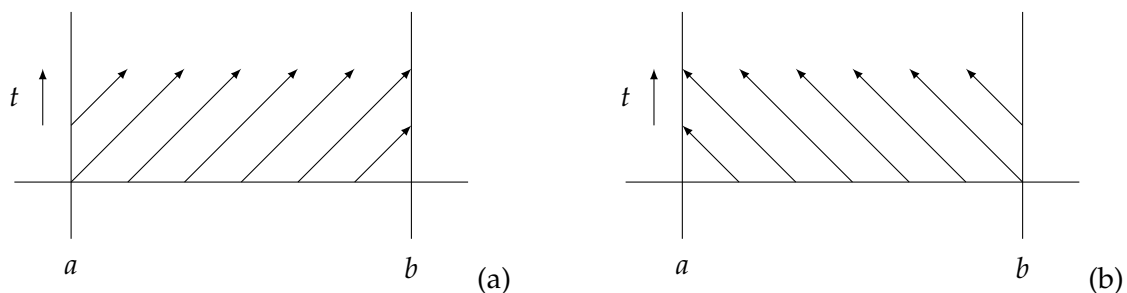


Abbildung C.1: Ein vollständiger Satz von Charakteristiken ist gegeben durch eine konstante Lösung der Advektionsgleichung. Im Intervall  $[a, b]$  sind die Randbedingung für (a)  $x_0 = a$  mit  $\bar{u} > 0$  und für (b)  $x_0 = b$  mit  $\bar{u} < 0$ .

## C.2 Finite-Volumen-Verfahren

Das *Riemann-Problem* stellt ein fundamentales Werkzeug in der Entwicklung der FV-Verfahren dar. Einfach ausgedrückt ist es eine hyperbolische Gleichung mit einem



beliebigen Anfangswertproblem. Gegeben sind zwei Anfangswerte:  $q_l$  und  $q_r$ . Sie sind stückweise konstant mit einer einzelnen Diskontinuität an dem Punkt  $x = 0$ ,

$$q(x, 0) = \begin{cases} q_l & \text{if } x < 0, \\ q_r & \text{if } x > 0. \end{cases} \quad (\text{C.9})$$

Unter der Annahme  $q_l$  und  $q_r$  sind die Zelldurchschnittswerte der Nachbarzellen  $Q_{i-1}$  und  $Q_i$ , dann wird eine Information bezüglich des numerischen Flusses innerhalb eines Zeitschritts erhalten. Der einfachste Fall resultiert für den Eintritt von  $Q_{i-1} = Q_i$ . Wir erwarten für die Advektionsgleichung, dass die Diskontinuität sich mit der Geschwindigkeit  $\bar{u}$  in irgendeinem Punkt der Anfangsdaten ausbreitet. So deckt die Diskontinuität von  $x = 0$  bis  $x$  eine Distanz von  $d = \bar{u}t$  über die Zeit  $t$  ab. Diese Charakteristik trennt die anderen Charakteristiken der linken Seite mit der Lösung  $Q_{i-1}$  von der rechten Seite mit der Lösung  $Q_{i+1}$ . Die Lösung des RIEMANN-Problems ist eine Funktion in der  $x$ - $t$ -Ebene mit  $\tilde{q}(X(t) - \bar{u}t)$ . Ein finiter Satz von Wellen breitet sich vom Ursprung mit konstanter Geschwindigkeit aus. Die exakte Lösung wird meist unter größtem Aufwand über viele Iterationen mittels Hochleistungscomputern erreicht. Aufgrund der kleineren Rechenzeit werden approximierende RIEMANN-Löser bevorzugt.

Das FV-Verfahren basiert auf einer Aufteilung der Bereiche in Intervalle, auch Gitterzellen genannt. Jedes Gitter enthält Informationen über den Fluss oder den Zelldurchschnitt. In einem Zeitschritt werden die Werte durch Approximationen des Durchschnittsflusses durch die Endpunkte des Intervalls aktualisiert. Diese werden definiert als:

$$C_i = (x_{i-\frac{1}{2}}, x_{i+\frac{1}{2}}).$$

Ein volldiskretisiertes explizites numerisches Schema ist gegeben, wenn der Durchschnittsfluss angenähert werden kann durch

$$Q_i^{n+1} = Q_i^n - \frac{\Delta t}{\Delta x} (F_{i+\frac{1}{2}}^n - F_{i-\frac{1}{2}}^n), \quad (\text{C.10})$$

wobei  $F_{i-1/2}^n$  den approximierten Durchschnittsfluss entlang von  $x = x_{i-1/2}$  darstellt:

$$F_{i-\frac{1}{2}}^n \approx \frac{1}{\Delta t} \int_{t_n}^{t_n+1} f(q(x_{i-\frac{1}{2}}, t)) dt. \quad (\text{C.11})$$

Der approximierte Durchschnittsfluss basiert auf den Werten von  $Q^n$ . So kann in der linken Zelle der Fluss durch  $F_{i-1/2}^n = \mathcal{F}(Q_{i-1}^n, Q_i^n)$  und die rechte Zelle durch  $F_{i+1/2}^n = \mathcal{F}(Q_i^n, Q_{i+1}^n)$  approximiert werden. Hier ist  $\mathcal{F}$  die *numerische Flussfunktion*. Durch das Einsetzen der beiden approximierten Flüsse in die Gleichung C.10 ergibt sich die Beziehung:

$$Q_i^{n+1} = Q_i^n - \frac{\Delta t}{\Delta x} [\mathcal{F}(Q_i^n, Q_{i+1}^n) - \mathcal{F}(Q_{i-1}^n, Q_i^n)]. \quad (\text{C.12})$$

Das Verfahren hängt jetzt nur von der richtig gewählten numerischen Flussfunktion ab. Im Allgemeinen ist jede Methode mit einer Dreipunkt-Matrize ein explizites Verfahren. Dies bedeutet, dass die Werte  $Q_i^{n+1}$  von  $Q_{i-1}^n$ ,  $Q_i^n$  und  $Q_{i+1}^n$  abhängig sind.

Eine notwendige Bedingung, die in den FV-Verfahren erfüllt sein muss, ist die *CFL-Bedingung*, benannt nach COURANT, FRIEDRICH und LEWY. Die Stabilität und die nicht immer daraus resultierende Konvergenz ist nicht durch eine Gitterverfeinerung gegeben. Um die korrekten physikalischen Geschwindigkeiten, welche durch die Eigenwerte des Flusses (JACOBI-Matrix  $f'(q)$ ) bestimmt sind, zu erhalten, muss diese Bedingung eingehalten werden. Diese Bedingung kann als Quantität des Quotienten beider Geschwindigkeiten aufgefasst werden: zum einen die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle, gegeben durch die partielle DGL; und zum anderen die Geschwindigkeit der Gitterkonstanten, die durch die Diskretisierung  $\Delta x / \Delta t$  definiert ist. Die Quantität der CFL-Bedingung wird auch COURANT-Zahl genannt und ist definiert durch:

$$\nu \equiv \left| \frac{\bar{u} \Delta t}{\Delta x} \right| \leq 1. \quad (\text{C.13})$$

Der Wert  $Q_i^{n+1}$  hängt nur von den drei Werten  $Q_{i-1}^n$ ,  $Q_i^n$  und  $Q_{i+1}^n$  des vorherigen Zeitschritts ab. Angenommen wird wieder die Advektionsgleichung C.6 und weiterhin, dass  $\bar{u} > 0$  die Information über die Strecke  $\bar{u} \Delta t$  verschiebt. Während eines einzelnen Zeitschritts  $t_n$  beginnt die Charakteristik sich von  $Q_{i-1}^n$  zu  $Q_i^n$  innerhalb  $t_{n+1}$  zu bewegen. Des Weiteren wird ein größerer Zeitschritt mit der gleichen Geschwindigkeit angenommen, dann verschiebt sich die Charakteristik von  $Q_{i-2}^n$  zu  $Q_i^n$ . In diesem Fall ist der wahre Fluss bei  $x_{i-1/2}$  abhängig von  $Q_{i-2}^n$  und bewirkt einen instabilen Fluss. Diese tritt bei einer nicht erfüllten CFL-Bedingung auf und das Verfahren konvergiert nicht zu der wahren Lösung.

Die Diskretisierung der Ortsdomäne (*Abszisse*) und der Zeitdomäne (*Ordinate*) führt zu einem Gitter, welches in Abbildung C.2 gezeigt ist. In FV-Verfahren werden punktuell Werte von  $Q$  genutzt. Der Wert  $Q_i^2$  von  $X$  hängt von  $Q_{i-1}^1$ ,  $Q_i^1$ ,  $Q_{i+1}^1$  ab und daher auch die anderen von  $Q_{i-2}^0$ , ...,  $Q_{i+2}^0$ . Deswegen hat das Intervall  $X - 2\Delta x^a \leq x \leq X + 2\Delta x^a$  einen Einfluss auf die Lösung für  $(X, T) = (x_i, t_n)$ . Bei der Halbierung der Gitterkonstante (s. Abbildung C.2) ist die Lösung zum selben Punkt  $(X, T)$  von mehr Punkten abhängig als es in dem oberen Fall beschrieben wird. Allerdings ist das Intervall der numerischen Approximation  $X - 4\Delta x^b \leq x \leq X + 4\Delta x^b$  physikalisch gleichwertig. Im Allgemeinen sind Lösungen mit kleinen Gitterkonstanten von mehreren Punkten abhängig und damit auch präziser als die Verwendung einer Diskretisierung mit größeren Gitterkonstanten.

### C.3 Upwind-Verfahren

Die skalare Advektionsgleichung ist charakterisiert durch eine einzige vorhandene Geschwindigkeit. Diese kann sowohl positiv als auch negativ sein. Die bestimmten Werte  $Q_i^{n+1}$  des nächsten Zeitschritts basieren auf der linken und auch auf der rechten Seite der Gitterzelle  $C_i$ . Daher ist das *Upwind-Verfahren* ein *einseitiges* Verfahren.

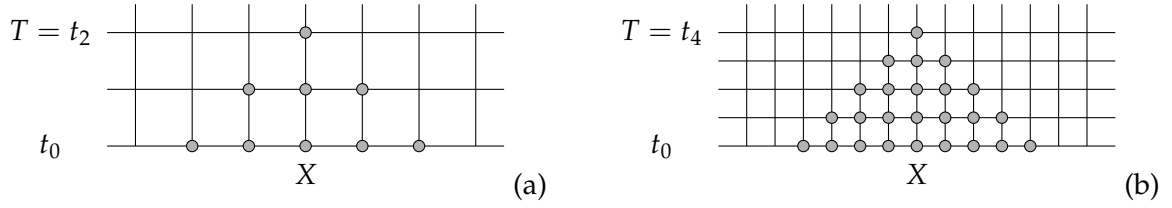


Abbildung C.2: (a) Diskretisierungs-Schema mittels einer Dreipunkt-Matrize der Gitterkonstante  $\Delta x^a$ ; (b) Ein feineres Gitter mit  $\Delta x^b = \frac{1}{2} \Delta x^a$ .

Aufgrund des positiven Geschwindigkeitswerts bildet das Upwind-Schema den Fluss

$$F_{i-\frac{1}{2}}^n = \bar{u} Q_{i-1}^n. \quad (\text{C.14})$$

Der Fluss kann in die Gleichung C.10 eingesetzt werden und ergibt das Upwind-Verfahren erster Ordnung

$$Q_i^{n+1} = Q_i^n - \frac{\bar{u} \Delta t}{\Delta x} (Q_i^n - Q_{i-1}^n), \quad (\text{C.15})$$

welches auch umgestellt werden kann zu

$$\frac{Q_i^{n+1} - Q_i^n}{\Delta t} + \bar{u} \left( \frac{Q_i^n - Q_{i-1}^n}{\Delta x} \right) = 0.$$

Es existieren zwei mögliche Interpretationen des Upwind-Verfahrens: Die beiden sind in Abbildung C.3 dargestellt. Sei  $Q_i$  ein Gitterwert, so können mittels der konstruierten Charakteristiken die Interpolation des Werts  $Q_i^{n+1}$  erfasst werden. Unter einem anderen Gesichtspunkt besteht ein vergleichbarer Zusammenhang für den Zelldurchschnitt.

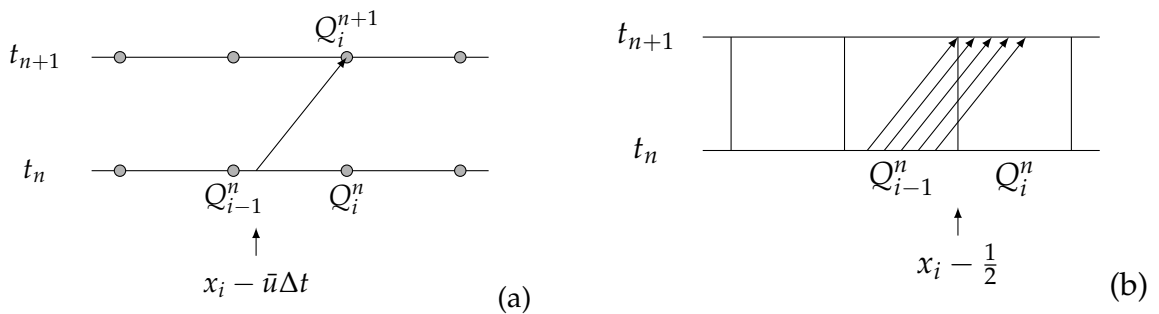


Abbildung C.3: Zwei Interpretationen des Upwind-Schemas; In (a) stellt  $Q_i^n$  die Werte der Gitterpunkte dar. Die Charakteristik kann verfolgt und interpoliert werden, um  $Q_i^{n+1}$  zu bestimmen; (b) Sei  $Q_i^n$  der Zelldurchschnitt des Flusses, so kann die Anschlussstelle  $Q_i^{n+1}$  durch den Zellwert auf der Upwind-Seite bestimmt werden.

## C.4 FV-Verfahren hoher Ordnung

Das Upwind-Verfahren besitzt nur eine Genauigkeit erster Ordnung und zeigt eine große bedingte numerische Diffusion. Dispersive Ergebnisse und Ungenauigkeiten

können durch die Anwendung von Verfahren hoher Ordnung vermieden werden. Das LAX-WENDROFF-Verfahren gehört neben dem *Beam-Warming*-Verfahren zu den Standardmethoden, das zweite Ordnung besitzt und hier als LW-Verfahren bezeichnet wird. Basierend auf der Advektionsgleichung  $q_t + Aq_x = 0$  unter der Verwendung der Approximation durch die TAYLOR-REIHE wird erhalten [148]:

$$q(x, t_{n+1}) = q(x, t_n) + \Delta t q_t(x, t_n) + \frac{1}{2} (\Delta t)^2 q_{tt}(x, t_n) + \dots \quad (\text{C.16})$$

Des Weiteren wird die erste Ableitung  $q_t$  und die zweite Ableitung nach der Zeit  $q_{tt}$  benötigt. Ableiten der Advektionsgleichung  $q_t = -Aq_x$  bildet

$$q_{tt} = -Aq_{xt}.$$

Unter der Verwendung der Beziehung  $q_{xt} = q_{tx} = -Aq_{xx}$ , ist dann die zweite Ableitung nach der Zeit

$$q_{tt} = A^2 q_{xx}.$$

Werden beide Ausdrücke in die Gleichung C.16 eingesetzt, werden drei Terme der TAYLOR-Reihe nach erhalten

$$q(x, t_{n+1}) = q(x, t_n) - \Delta t A q_x(x, t_n) + \frac{1}{2} (\Delta t)^2 A^2 q_{xx}(x, t_n) + \dots \quad (\text{C.17})$$

Das erhaltene LW-Verfahren kann durch den Austausch der Differentiale durch *Finite-Differenzen-Approximationen* erhalten werden als:

$$Q_i^{n+1} = Q_i^n - \frac{\Delta t}{2\Delta x} A (Q_{i+1}^n - Q_{i-1}^n) + \frac{1}{2} \left( \frac{\Delta t}{\Delta x} \right)^2 A^2 (Q_{i-1}^n - 2Q_i^n + Q_{i+1}^n). \quad (\text{C.18})$$

Dieses Schema kann ebenso als FV-Verfahren durch die folgende Flussformel interpretiert werden

$$F_{i-\frac{1}{2}}^n = \frac{1}{2} A (Q_{i-1}^n - Q_i^n) - \frac{1}{2} \frac{\Delta t}{\Delta x} A^2 (Q_i^n - Q_{i-1}^n). \quad (\text{C.19})$$

Gewöhnliche Verfahren zweiter Ordnung sind präziser als Verfahren erster Ordnung, wie z.B. das Upwind-Verfahren oder das LAX-FRIEDRICH-Verfahren, aber in der Nähe der Diskontinuitäten versagen die Schemen die Wiedergabe eines korrekten Zusammenhangs. In diesem Fall erscheinen in der Lösung Oszillationen. Daher sind glatte Lösungen besser durch die dispersive Natur höhere Ordnungen wiederzugeben. Im Gegensatz dazu zeigen Verfahren erster Ordnung bei einer Diskontinuität keine Oszillation, aber dafür eine größere Dispersion als in den glatten Lösungen. Die Idee von hochauflösenden Verfahren kann durch die Kombination der besten Eigenschaften beider Methoden realisiert werden. Verfahren zweiter Ordnung erzielen in glatten Regionen der Lösung eine hohe Genauigkeit und bei Unstetigkeit wird das Upwind-Verfahren bevorzugt. Dafür ergibt eine Kombination einer Flussformel erster Ordnung  $\mathcal{F}_L$  (Upwind) und einer Flussformel hoher Ordnung  $\mathcal{F}_H$  des oben erwähnten LW einen allgemeinen Ausdruck für ein *Flux-Limiter-Verfahren* [149] mit

$$F_{i-\frac{1}{2}}^n = \mathcal{F}_L(Q_{i-1}, Q_i) + \phi_{i-\frac{1}{2}}^n [\mathcal{F}_H(Q_{i-1}, Q_i) - \mathcal{F}_L(Q_{i-1}, Q_i)], \quad (\text{C.20})$$

wobei  $\phi$  die *Limiter-Funktion* darstellt. Die Werte hängen von der Glätte der Lösung ab. Wenn  $\phi_{i-1/2}^n(\theta) = 0$ , dann reduziert sich der Ausdruck einerseits zu einem Verfahren erster Ordnung, andererseits durch  $\phi_{i-1/2}^n(\theta) = 1$  resultiert eine Methode hoher Ordnung. Der Bereich von  $\theta$  beschränkt sich auf das Intervall von 0 bis 1. Für das Ausmaß der Glätte wird das Verhältnis  $\theta_{i-1/2}^n$  definiert als

$$\theta_{i-\frac{1}{2}}^n = \frac{\Delta Q_{I-\frac{1}{2}}^n}{\Delta Q_{i-\frac{1}{2}}^n}. \quad (\text{C.21})$$

Der Index  $I$  ist abhängig von der Geschwindigkeit, die durch die Upwind-Seite von  $x_{i-1/2}$  bestimmt wird mit

$$I = \begin{cases} i-1 & \text{if } \bar{u} > 0, \\ i+1 & \text{if } \bar{u} < 0. \end{cases} \quad (\text{C.22})$$

Viele Flux-Limiter-Verfahren zeigen gute Übereinstimmung mit analytischen Lösungen. Weitverbreitet sind z.B. *Superbee*, *Min-Mod* und der *VAN LEER-Limiter* [149]. Eine oft verwendete Limiter-Funktion ist der von *VAN LEER* vorgeschlagene *MC Monotonized Central-Limiter*

$$\phi(\theta) = \max \left( 0, \min \left( \frac{(1+\theta)}{2}, 2, 2\theta \right) \right). \quad (\text{C.23})$$

Die Module *max* und *min* bezeichnen jeweils das *Maximum* oder das *Minimum* der ausgewählten Werte. Die *COURANT-Zahl* hat die Form  $\nu = \bar{u}\Delta t/\Delta x$  und die Gleichung des Flux-Limiter-Verfahrens lautet:

$$Q_i^{n+1} = Q_i^n - \nu (Q_i^n - Q_{i-1}^n) - \frac{1}{2}\nu(1-\nu) [\phi(\theta_{i+1/2}^n)(Q_{i+1}^n - Q_i^n) - \phi(\theta_{i-1/2}^n)(Q_i^n - Q_{i-1}^n)] \quad (\text{C.24})$$

wenn  $\bar{u} > 0$ , oder

$$Q_i^{n+1} = Q_i^n - \nu (Q_{i+1}^n - Q_i^n) + \frac{1}{2}\nu(1-\nu) [\phi(\theta_{i+1/2}^n)(Q_{i+1}^n - Q_i^n) - \phi(\theta_{i-1/2}^n)(Q_i^n - Q_{i-1}^n)] \quad (\text{C.25})$$

wenn  $\bar{u} < 0$ .

## C.5 Godunov-Splitting

Ein allgemeines inhomogenes Problem stellt z.B. die skalare Advektionsgleichung  $q_t + \bar{u}q_x = \psi(q)$  mit einem *Quellterm*  $\psi(q)$  dar. Diese Gleichung wird oft als *Advektions-Reaktions-Problem* bezeichnet und kann als zwei einzelne Probleme betrachtet werden. Die Gleichungen für beide *Teilprobleme* sind die gut bekannte homogene Advektionsgleichung und eine gewöhnliche DGL:

$$q_t + \bar{u}q_x = 0, \quad (\text{C.26})$$

$$q_t = -\beta q. \quad (\text{C.27})$$

Die Idee besteht darin, beide Lösungsmethoden innerhalb eines Zeitschritts anzuwenden. Gewöhnlich gehört diese Split-Methode zu den partiellen Schrittverfahren. Die hier vorgestellte Split-Technik ist auch als GODUNOV-SPLITTING bekannt. Um das Advektions-Reaktions-Problem zu lösen, werden die Gleichungen mit ihrer eigenen Methode getrennt gelöst. Die homogene Erhaltungsgleichung, in einem einfachen Beispiel, kann durch die Verwendung des Upwind-Verfahren gelöst werden, während die andere Lösung durch das explizite EULER-CAUCHY-Verfahren gelöst werden kann. Diese beiden Schritte sind:

$$Q_i^* = Q_i^n - \bar{u} \frac{\Delta t}{\Delta x} (Q_i^n - Q_{i-1}^n), \quad (\text{C.28})$$

$$Q_i^{n+1} = Q_i^* - \beta \Delta t Q_i^*. \quad (\text{C.29})$$

Es wird zuerst ein Zeitschritt  $\Delta t$  mit dem Upwind-Verfahren mit dem Wert  $Q_i^n$  entwickelt. Die erhaltene Zwischenstufe  $Q_i^*$  wird dann in dem zweiten Schritt mit demselben Zeitschritt  $\Delta t$  mit dem EULER-CAUCHY-Verfahren verrechnet. Damit wurden  $2\Delta t$  verwendet, aber der eigentliche Zeitschritt der zwei Stufen beträgt nur  $\Delta t$ . Besonders für komplexe Systeme besitzt das Splitting große Vorteile im Vergleich zu dem "unsplit"-Verfahren. Die physikalische Bedeutung des GODUNOV-Splitting ist als Beispiel in Abbildung C.4 dargestellt. Um exakte Resultate zu gewährleisten, sind Methoden hoher Ordnung für die Teilschritte unabdingbar. Für das oben genannte Problem kann z.B. LW und ein RUNGE-KUTTA-Verfahren (kurz RK-Verfahren) zweiter Ordnung eingesetzt werden, jedoch unter der Bedingung: Ist die Dämpfung des Pulses  $\beta$  lokal unabhängig, so bleibt der Splitting-Fehler  $\mathcal{O}(\Delta t)$  erhalten. Die so erhaltene Lösung mittels GODUNOV-Splitting erreicht dann nur eine Genauigkeit erster Ordnung.

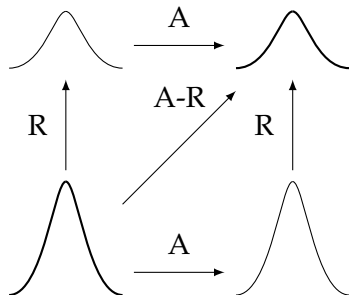


Abbildung C.4: Illustration des partiellen Schrittverfahrens für die Advektions-Reaktions-Gleichung. Auf der linken Seite ist der gezeigte sich verschiebende Puls dessen Amplitude simultan abfällt (**A-R**). Das gleiche Ergebnis kann auch durch zwei aufeinander folgenden Schritten erhalten werden. Zuerst wird der Puls **A** transportiert, dann erfolgt eine Verkleinerung des Pulses über den Reaktionsterm. Die Schritte sind untereinander kommutativ.

Die Wahl des richtigen gewöhnlichen DGL-Lösers hat einen entscheidenden Einfluss auf die Konvergenz. Typischerweise werden bekannte und explizite RUNGE-KUTTA-Verfahren bevorzugt. Die Basisgleichung der mehrstufigen expliziten RK-Verfahren vierter Ordnung lautet [150]:

$$y^{n+1} = y^n + \frac{1}{6}\Delta t (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (\text{C.30})$$

$$\text{mit } k_1 = f(x^n, y^n)$$

$$k_2 = f\left(x^n + \frac{1}{2}\Delta t, y^n + \frac{\Delta t}{2}k_1\right)$$

$$k_3 = f\left(x^n + \frac{1}{2}\Delta t, y^n + \frac{\Delta t}{2}k_2\right)$$

$$k_4 = f(x^n + \Delta t, y^n + \Delta tk_3).$$

Explizite RK-Verfahren haben große Vorteile, da sie einfach implementiert werden können. Die Berechnung des nächsten Zeitschritts  $y^{n+1}$  erfordert nur sukzessives Einsetzen der vorherigen  $y^n$ . Dennoch versagen explizite RK-Verfahren bei steifen Problemen. In diesem Fall sind sie instabil und eine Konvergenz kann nur bei sehr kleinen  $\Delta t$  erreicht werden. Dies erhöht die benötigte Rechenkapazität enorm. Implizite RK-Verfahren sind stabil und konvergieren immer. Um den Wert  $y^{n+1}$  zu erhalten, muss ein nicht-lineares Gleichungssystem mit Hilfe eines Gleichungslösers wie z.B. NEWTON-RHAPSON, *Bisektions-Algorithmus* etc., gelöst werden. Diese werden in der offenen Literatur beschrieben [151].

## D Literaturverzeichnis

### Literatur

- [1] IPCC Fourth Assessment Report AR4, *Climate Change 2007* (2007).
- [2] H. JESPER, W. SCHENDLER, *Werkstoffe und Korrosion* 40 (1989) 532 – 538.
- [3] M. NAINAR, A. VEAUWAB, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 9299 – 9306.
- [4] B. GONZÁLEZ, G. S. GRASA, M. ALONSO, J. C. ABANADES, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 9256 – 9262.
- [5] A. NEWCOMER, J. APT, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 7974 – 7979.
- [6] F. AUSFELDER, A. BAZZANELLA, *Chem.-Ing.-Tech.* 81 (2009) 1565 – 1573.
- [7] H. H. KHOO, R. B. H. TAN, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 4016 – 4024.
- [8] A. B. RAO, E. S. RUBIN, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 4467 – 4475.
- [9] M. HONDA, A. SUZUKI, B. NOORJAHAN, K. FUJIMOTO, K. SUZUKI, K. TOMISHIGE, *Chem. Commun.* (2009) 4596 – 4598.
- [10] D. M. RUTHVEN, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1984, S. 1.
- [11] K. KIYONAGA, Patent US 3 176 444 (1965), Union Carbide Corporation.
- [12] <http://www.airliquide.de>, Stand: 11.03.2010.
- [13] J. M. PRAUSNITZ, P. R. BENSON, *AIChE J.* 5 (1959) 301 – 303.
- [14] C. GRAHAM, J. PIERRUS, R. E. RAAB, *Mol. Phys.* 67 (1989) 929 – 955.
- [15] M. REPPICH, S. DATZMANN, X. LI, S. ROSENBAUER, C. SCHLECHT, S. TSCHUPUR, *Chem.-Ing.-Tech.* 81 (2009) 211 – 223.
- [16] C. W. Skarstrom, Patent US 2 944 627 (1960), Esso Research and Engineering Company.
- [17] P. Guérin de Montgareuil, D. Dominé, Patent US 3 155 468 (1964), Air Liquide.
- [18] <http://www.carbotech.de>, Stand: 11.03.2010.
- [19] K. SCHUMANN, B. UNGER, A. BRANDT, *Chem.-Ing.-Tech.* 82 (2010) 929 – 940.



- 
- [20] K. LI, D. OLSON, J. Y. LEE, W. BI, K. WU, T. YUEN, Q. XU, J. LI, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 2205 – 2215.
- [21] S. S.-Y. CHUI, S. M. F. LO, J. P. H. CHARMANT, S. A. G. ORPEN, I. D. WILLIAMS, *Science* 283 (1999) 1148 – 1150.
- [22] M. EDDAOUDI, J. KIM, N. ROSI, D. VODAK, J. WACHTER, M. O'KEEFFE, O. M. YAGHI, *Science* 295 (2002) 469 – 472.
- [23] K. BARTHELET, J. MARROT, D. RIOU, G. FÉREY, *Angew. Chem.* 114 (2002) 291 – 294.
- [24] T. LOISEAU, C. SERRE, C. HUGUENARD, G. FINK, F. TAULELLE, M. HENRY, T. BATAILLE, G. FÉREY, *Chem.-Eur. J.* 10 (2004) 1373 – 1382.
- [25] T. LOISEAU, L. LECROQ, C. VOLKRINGER, J. MARROT, G. FÉREY, M. HAOUAS, F. TAULELLE, S. BOURRELLY, P. L. LLEWELLYN, M. LATROCHE, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 10223 – 10230.
- [26] P. HORCAJADA, S. SURBLÉ, C. SERRE, D.-Y. HONG, Y.-K. SEO, J.-S. CHANG, J.-M. GRENÈCHE, I. MARGIOLAKI, G. FÉREY, *Chem. Commun.* (2007) 2820 – 2822.
- [27] G. FÉREY, C. MELLOTT-DRAZNIKS, C. SERRE, F. MILLANGE, J. DOTOUR, S. SURBLÉ, I. MARGIOLAKI, *Science* 309 (2005) 2040 – 2042.
- [28] S. SURBLÉ, F. MILLANGE, C. SERRE, T. DÜREN, M. LATROCHE, S. BOURRELLY, P. L. LLEWELLYN, G. FÉREY, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 14889 – 14896.
- [29] H. LI, M. EDDAOUDI, T. L. GROZ, O. M. YAGHI, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 8571 – 8572.
- [30] K. S. PARK, Z. NI, A. P. CÔTE, J. Y. CHOI, R. HUANG, F. J. URIBE-ROMO, H. K. CHAE, M. O'KEEFFE, O. M. YAGHI, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 103 (2006) 10187 – 10191.
- [31] D. N. DYBTSEV, H. CHUN, K. KIM, *Angew. Chem.* 116 (2004) 5143 – 5146.
- [32] R. T. YANG, *Adsorbents Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Inc., New York, 2003, S. 79.
- [33] L. R. RADOVIC, *Chemistry and Physics of Carbon*, CRC Press, Volume 30, Boca Raton, 2007, S. 6.
- [34] H. MARSH, F. RODRIGUEZ-REINOSO, *Activated Carbon*, Elsevier Science Ltd, Oxford, 2006, S. 101.
- [35] K. D. HENNING, W. BONGARTZ, K. WYBRANDS, J. DEGEL, K. KNOBLAUCH, A. ZIEGLER, Patent US 5 248 651 (1993), Bergwerksverband GmbH.

- 
- [36] S.-J. LEE, J.-H. JUNG, J.-H. MOON, J.-G. JEE, C.-H. LEE, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 3270 – 3728.
- [37] S. CAVENATI, C. A. GRANDE, A. E. RODRIGUES, *Energy Fuels* 19 (2005) 2545 – 2555.
- [38] C. A. GRANDE, A. E. RODRIGUES, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 7844 – 7848.
- [39] B.-K. NA, H. LEE, K. K. KOO, H. K. KONG, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 5498 – 5503.
- [40] H. KARGE, J. WEITKAMP, *Molecular Sieves*, Band 1 Synthesis, Springer, Berlin, 1998, S. 2.
- [41] R. T. YANG, *Adsorbents Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Inc., New York, 2003, S. 157.
- [42] J. J. COLLINS, Patent US 4 026 680 (1975), Union Carbide Corporation.
- [43] E. JARAMILLO, M. CHANDROSS, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 20155 – 20159.
- [44] W. LOEWENSTEIN, *Am. Mineral.* 39 (1954) 92 – 96.
- [45] H. ROBSON, K. P. LILLERUD, *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, Elsevier, zweite überarbeitete Auflage, Amsterdam, 2001, S. 153.
- [46] J. MÉREL, M. CLAUSSE, F. MEUNIER, *Enviromental Prog. Sustainable Energy* 25 (2006) 327 – 333.
- [47] D. KO, R. SIRIWARDANE, L. T. BIEGLER, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 339 – 348.
- [48] D. KO, R. SIRIWARDANE, L. T. BIEGLER, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 8084 – 8094.
- [49] P. D. JADHAV, R. V. CHATTI, R. B. BINIWALE, N. K. LABHSETWAR, S. DEVOTTA, S. S. RAYALU, *Energy Fuels*, 21 (2007) 3555 – 3559.
- [50] Y. LI, R. T. YANG, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 17175 – 17181.
- [51] D. BONENFANT, M. KHAROUNE, P. NIQUETTE, M. MIMEAULT, R. HAUSLER, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 9 (2008) 1 – 7.
- [52] N. D. HUTSON, S. C. ZAJIC, R. T. YANG, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 1775 – 1780.
- [53] D. GARY, R. LARDEAU, Patent US 6 083 301 (2000), Air Liquide.
- [54] S. C. SHEN, X. SHEN, S. KAWI, *Langmuir* 20 (2004) 9130 – 9137.

- 
- [55] S. KIM, J. IDA, V. V. GULIANTS, J. Y. S. LIN, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 6287 – 6293.
- [56] U. MUELLER, M. SCHUBERT, F. TEICH, H. PÜTTER, K. SCHIERLE-ARNDT, J. PASTRÉ, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 626 – 636.
- [57] A. U. CZAJA, N. TRUKHAN, U. MUELLER, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1284 – 1293.
- [58] S.-H. CHO, B. MA, S. T. NGUYEN, J. T. HUPP, T. E. ALBRECHT-SCHMITT, *Chem. Commun.* (2006) 2563 – 2565.
- [59] H. LI, M. EDDAOUDI, M. O'KEEFFE, O. M. YAGHI, *Nature* 402 (1999) 276 – 279.
- [60] H. K. CHAE, D. Y. SIBERIO-PÉREZ, J. KIM, Y. GO, M. EDDAOUDI, A. J. MATZGER, M. O'KEEFFE, O. M. YAGHI, *Nature* 427 (2004) 523 – 527.
- [61] M. EDDAOUDI, D. B. MOLER, H. LI, B. CHEN, T. M. REINEKE, M. O'KEEFFE, O. M. YAGHI, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 319 – 330.
- [62] J. R. LONG, O. M. YAGHI, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1213 – 1214.
- [63] D. J. TRANCHEMONTAGNE, J. R. HUNT, O. M. YAGHI, *Tetrahedron* 64 (2008) 8553 – 8557.
- [64] S. CHOI, J. H. DRESE, C. W. JONES, *Chem. Sus. Chem.* 2 (2009) 796 – 854.
- [65] A. MILWARD, O. M. YAGHI, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 17998 – 17999.
- [66] A. KONDO, H. NOGUCHI, S. OHNISHI, H. KAJIRO, A. TOHDOH, Y. HATTORI, W.-C. XU, H. TANAKA, H. KANO, K. KANEKO, *Nano Lett.* 6 (2006) 2581 – 2584.
- [67] Y.-S. BAE, K. L. MULFORT, H. FROST, P. RYAN, S. PUNNATHANAM, L. J. BROADBELT, J. T. HUPP, R. Q. SNURR, *Langmuir* 24 (2008) 8592 – 8598.
- [68] L. BASTIN, P. S. BÁRCIA, E. J. HURTADO, J. A. C. SILVA, A. E. RODRIGUES, B. CHEN, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 1575 – 1581.
- [69] B. WANG, A. P. CÔTE, H. FURUKAWA, M. O'KEEFFE, O. M. YAGHI, *Nature* 453 (2008) 207 – 212.
- [70] S. R. CASKEY, A. G. WONG-FOY, A. J. MATZGER, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 10870 – 10871.
- [71] C. PRESTIPINO, L. REGLI, J. G. VITILLO, F. BONINO, A. DAMIN, C. LAMBERTI, A. ZECCHINA, P. L. SOLARI, K. O. KONGSHAUG, S. BORDIGA, *Chem. Mater.* 18 (2006) 1337 – 1346.
- [72] S. BORDIGA, L. REGLI, F. BONINO, E. GROppo, C. LAMBERTI, B. XIAO, P. S. WHEATLEY, R. E. MORRIS, A. ZECCHINA, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 2676 – 2685.

- 
- [73] L. ALAERTS, E. SÉGUIN, H. POELMAN, F. THIBAUT-STARZYK, P. A. JACOBS, D. E. DE VOS, *Chem.-Eur. J.* 12 (2006) 7353 – 7363.
- [74] A. WAGENER, M. SCHINDLER, F. RUDOLPHI, S. ERNST, *Chem.-Ing.-Tech.* 79 (2007) 851 – 855.
- [75] S. CAVENATI, C. A. GRANDE, A. E. RODRIGUES, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 6333 – 6335.
- [76] Z. LIANG, M. MARSHALL, A. L. CHAFFEE, *Energy Fuels* 25 (2009) 2785 – 2789.
- [77] A. Ö. YAZAYDIN, A. I. BENIN, S. A. FAHEEM, P. JAKUBČÁK, J. J. LOW, R. R. WILLIS, R. Q. SNURR, *Chem. Mater.* 21 (2009) 1425 – 1430.
- [78] L.-G. QIU, T. XU, Z.-Q. LI, W. WANG, Y. WU, X. JIANG, X.-Y. TIAN, L.-D. ZHANG, *Angew. Chem.* 120 (2008) 1 – 6.
- [79] F. MILLANGE, C. SERRE, G. FÉREY, *Chem. Commun.* (2002) 822 – 823.
- [80] S. BOURRELLY, P. L. LLEWELLYN, C. SERRE, F. MILLANGE, T. LOISEAU, G. FÉREY, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 13519 – 13521.
- [81] C. SERRE, F. MILLANGE, C. THOUVENOT, M. NOGUÈS, G. MARSOLIER, D. LOUËR, G. FÉREY, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 13519 – 13526.
- [82] P. LLEWELLYN, S. BOURRELLY, C. SERRE, Y. FILINCHUK, G. FÉREY, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 7751 – 7754.
- [83] N. A. RAMSAHYE, G. MAURIN, S. BOURRELLY, P. L. LLEWELLYN, C. SERRE, T. LOISEAU, T. DEVIC, G. FÉREY, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 514 – 520.
- [84] V. FINSY, L. MA, L. ALAERTS, D. E. DE VOS, G. V. BARON, J. F. M. DENAYER, *Microporous and Mesoporous Mater.* 120 (2009) 221 – 227.
- [85] M. SCHUBERT, U. MUELLER, C. KIENER, Patent US 2008/0121105 A1 (2008), BASF AG.
- [86] K. O. KONGSHAUG, R. H. HEYN, H. FJELVÅG, R. BLOM, Patent GB 2 437 063 A (2006), University of Oslo.
- [87] S. COUCK, J. F. M. DENAYER, G. V. BARON, T. RÉMY, J. GASCON, F. KAPTEIJN, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6326 – 6327.
- [88] J. GASCON, U. AKTAY, M. D. HERNANDEZ-ALONSO, G. P. M. VAN KLINK, F. KAPTEIJN, *J. Catal.* 261 (2009) 75 – 87.
- [89] D. BATHEN, M. BREITBACH, *Adsorptionstechnik*, Springer, Berlin, 2001, S. 52.
- [90] S. KITAGAWA, R. KITAURA, S. NORO, *Angew. Chem.* 116 (2004) 2388 – 2430.

- 
- 
- [91] D. BATHEN, M. BREITBACH, *Adsorptionstechnik*, Springer, Berlin, 2001, S. 56.
- [92] H. FREUNDLICH, Trans. Farad. Soc. 28 (1932) 195 – 201.
- [93] I. LANGMUIR, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361 – 1403.
- [94] R. SIPS, J. Phys. Chem. 16 (1948) 490 – 495.
- [95] C. SHEINDORF, M. REBHUN, M. SHEINTUCH, J. Colloid Interface Sci. 79 (1981) 136 – 142.
- [96] E. C. MARKHAM, A. F. BENTON, J. Am. Chem. Soc. 53 (1931) 497 – 507.
- [97] M. MELLO, M. EIC, Adsorption 8 (2002) 279 – 289.
- [98] A. L. MYERS, J. M. PRAUSNITZ, AIChE J. 11 (1965) 121 – 127.
- [99] S. SUWANAYUEN, R. P. DANNER, AIChE J. 26 (1980) 68 – 76.
- [100] S. SUWANAYUEN, R. P. DANNER, AIChE J. 26 (1980) 76 – 83.
- [101] T. W. CHOCHRAN, R. L. KABEL, R. P. DANNER, AIChE J. 31 (1985) 268 – 277.
- [102] D. M. RUTHVEN, AIChE J. 22 (1976) 753 – 759.
- [103] R. BAI, J. DENG, R. T. YANG, Langmuir 19 (2003) 2776 – 2781.
- [104] S. H. HYUN, R. P. DANNER, J. Chem. Eng. Data 27 (1982) 196 – 200.
- [105] M. D. LEVAN, T. VERMEULEN, J. Phys. Chem. 85 (1981) 3247 – 32
- [106] D. D. DO, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, Neuauflage, London, 1998, S. 348.
- [107] D. D. DO, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, Neuauflage, London, 1998, S. 389.
- [108] D. M. RUTHVEN, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1984, S. 159.
- [109] B. ROSEN, J. Chem. Phys. 20 (1952) 387 – 394.
- [110] D. DEVALT, J. Am. Chem. Soc. 65 (1943) 532 – 540.
- [111] H. C. THOMAS, J. Am. Chem. Soc. 66 (1944) 1664 – 1666.
- [112] E. GLUECKAUF, J. I. COATES, J. Chem. Soc. (1947) 1315 – 1321.
- [113] E. GLUECKAUF, Trans. Farad. Soc. 51 (1955) 1540 – 1551.

- 
- [114] R. T. YANG, *Gas Separation by Adsorption Processes*, Imperial College Press, Neuauflage, London, 1997, S. 127.
- [115] F. G. HELFFERICH, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 6 (1967) 362 – 364.
- [116] R. T. YANG, *Gas Separation by Adsorption Processes*, Imperial College Press, Neuauflage, London, 1997, S. 173.
- [117] R. T. YANG, *Gas Separation by Adsorption Processes*, Imperial College Press, Neuauflage, London, 1997, S. 102.
- [118] M. BAERNS, A. BEHR, A. BREHM, J. GMEHLING, H. HOFFMANN, U. ONKEN, A. RENKERT, *Technische Chemie*, Wiley – VCH, Weinheim, 2008, S. 147.
- [119] M. SUZUKI, *Adsorption Engineering*, Elsevier Science Ltd, Amsterdam, 1990, S. 147.
- [120] T. DOGU, G. DOGU, *Chem. Eng. Commun.* 103 (1991) 1 – 9.
- [121] J. L. C. ROWSELL, O. M. YAGHI, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 1304 – 1315.
- [122] M. SCHUBERT, U. MUELLER, M. TONIGOLD, R. RUETZ, Patent DE 10 2005 039 623 A1 (2007), BASF AG.
- [123] S. BRUNAUER, P. H. EMMETT, E. TELLER, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309 – 319.
- [124] S. LOWELL, J. E. SHIELDS, M. A. THOMAS, M. THOMMES, *Characterization of porous Solids and Powders: Surface, Area, Pore Size and Density*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2004, S. 139.
- [125] L. MATĚJOVÁ, O. ŠOLCOVÁ, P. SCHNEIDER, *Microporous Mesoporous Mater.* 107 (2008) 227 – 232.
- [126] R. T. YANG, *Gas Separation by Adsorption Processes*, Imperial College Press, Neuauflage, London, 1997, S. 2.
- [127] Q. M. WANG, D. SHEN, M. BÜLOW, M. L. LAU, S. DENG, F. R. FITCH, N. O. LEMCOFF, J. SEMANSCIN, *Microporous Mesoporous Mater.* 55 (2002) 217 – 230.
- [128] M. HARTMANN, S. KUNZ, D. HIMSL, O. TANGERMANN, S. ERNST, A. WAGENER, *Langmuir* 24 (2008) 8634 – 8642.
- [129] S. LOWELL, J. E. SHIELDS, M. A. THOMAS, M. THOMMES, *Characterization of porous Solids and Powders: Surface, Area, Pore Size and Density*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2004, S. 60.
- [130] N. SETOYAMA, K. KANEKO, F. RODRIGUEZ-REINOSO, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 10331 – 10336.

- 
- 
- [131] J. HALIZOVIC, M. BJØRGEN, U. OLSBYE, P. D. C. DIETZEL, S. BORDIGA, C. PRESTIPINO, C. LAMBERTI, K. P. LILLERUD, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 3612 – 3620.
- [132] B. BONELLI, B. CIVALLERI, B. FUBINI, P. UGLIENGO, C. OTERO AREÁN, E. GARRONE, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 10978 – 10988.
- [133] P. L. LLEWELLYN, S. BOURRELLY, C. SERRE, G. DRIVER, A. VIMONT, M. DATURI, L. HAMON, G. DE WEIRELD, J.-S. CHANG, D.-Y. HONG, Y. K. HWANG, S. H. JHUNG, G. FÉREY, *Langmuir* 24 (2008) 7245 – 7250.
- [134] S. W. RUTHERFORD, D. D. DO, *Langmuir* 16 (2000) 7245 – 7254.
- [135] P. M. MATHIAS, R. KUMAR, J. D. MOYER, JR. J. M. SCHORK, S. R. SRINIVARSAN, S. R. AUUIL, O. TALU, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 2477 – 2483.
- [136] K. B. LEE, M. G. BEAVER, H. S. CARAM, S. SIRCAR, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 8048 – 8062.
- [137] L. HAMON, P. L. LLEWELLYN, T. DEVIC, A. GHOUI, G. CLET, V. GUILLERM, G. D. PIRNGRUBER, G. MAURIN, C. SERRE, G. DRIVER, W. VAN BEEK, E. JOLI-MÂTRE, A. VIMONT, M. DATURI, G. FÉREY, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 17490 – 17499.
- [138] J. J. LOW, A. I. BENIN, P. JAKUBCZAK, J. F. ABRAHAMIAN, S. A. FAHEEM, R. R. WILLIS, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 15834 – 15842.
- [139] A. MALEK, S. FAROOQ, *AIChE J.* 43 (1997) 761 – 776.
- [140] L. J. PETROVIC, G. THODOS, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 7 (1968) 274 – 280.
- [141] Z. ZHAO, Z. LI, Y. S. LIN, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 10015 – 10020.
- [142] D. SAHA, Z. BAO, F. JIA, S. DENG, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 1820 – 1826.
- [143] S. BROSILLON, M.-H. MANERO, J.-N. FOUSSARD, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 3571 – 3575.
- [144] N. BELLOMO, B. LODS, R. REVELLI, L. RIDOLFI, *Generalized Collocation Methods*, Birkhäuser, Boston, 2007, S. 28.
- [145] D. BRAESS, *Finite Elemente*, vierte Auflage, Springer, Berlin, 2007.
- [146] E. F. TORO, *Riemann Solvers and Numerical Methods for Fluid Dynamics*, zweite Auflage, Springer, New York, 1999.
- [147] R. J. LEVEQUE, *Finite Volume Methods for Hyperbolic Problems*, Cambridge University Press, New York, 2002.
- [148] P. LAX, B. WENDROFF, *Comm. Pure Appl. Math.* 8 (1960) 217 – 237.

- [149] C. HIRSCH, *Numerical Computation of Internal & External Flows*, zweite Auflage, Butterworth Heinemann, Oxford, 2007, S. 378.
- [150] A. D. POLYANIN, V. F. ZAITSEV, *Handbook of exact Solutions for Ordinary Differential Equations*, Chapman & Hall/CRC, zweite Auflage, London, 2003.
- [151] R. G. RICE, D. D. DO, *Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1995, S. 630.



## E Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Technische Chemie der TU KAISERSLAUTERN. Ich möchte denjenigen Personen danken, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

- Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. S. ERNST für die interessante Themenstellung, seine freundliche Betreuung, seine stete Bereitschaft zu kritischen Diskussionen sowie dem von ihm gewährten Freiraum.
- Herrn Prof. H.-SITZMANN danke ich herzlich für die freundliche Übernahme des Koreferats.
- Ein weiterer Dank geht an Herrn Prof. W. R. THIEL für die Leitung als Vorsitzender der Promotionskommission.
- Ich danke Herrn Dr. P. LEITGEB von der Fa. LINDE für die Bereitstellung des Kohlenstoffmolekularsiebs CMS3A von der Fa. CARBO TECH.
- Mein Dank gilt weiterhin allen Kolleginnen und Kollegen der Technischen Chemie für die gute Zusammenarbeit und die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.

## F Werdegang

MARKUS SCHINDLER

### Schule

1990 – 1999

Nordpfalzgymnasium in Kirchheimbolanden

06/1999

Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

### Studium

10/2000 – 09/2006

Studiengang Diplom-Chemie an der  
Technischen Universität Kaiserslautern

03/2006 – 09/2006

Diplomarbeit im Fachbereich  
Chemie / Technische Chemie  
*"Characterization and Adsorption Properties of  
Metal-Organic Frameworks for Propane and  
Propylene Separation"*

09/2006

Studienende mit dem Abschluss Diplom-Chemie

### Berufstätigkeit und Promotion

10/2006 – 07/2011

Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter und  
praktische Arbeiten zur Promotion an der  
Technischen Universität Kaiserslautern im  
Fachbereich Chemie / Technische Chemie  
(AG Prof. Dr.-Ing. S. ERNST)

Seit 08/2011

Position als R & D Chemist der Abteilung  
Catalysts Technologies – RT EMEA  
Grace GmbH & Co. KG in Worms